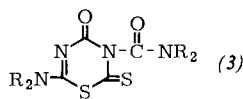


stallinen „Dimeren“ (3) [(3a): R = CH₃, Fp = 198–199 °C (Zers.); (3b): R = C₂H₅, Fp = 104 °C (Zers.)], sehr wahrscheinlich durch Cycloaddition von einem Molekül (1) und einem Molekül (2).



Eingegangen am 17. Januar 1967, ergänzt am 31. Januar 1967 [Z 431]

[*] Prof. Dr. J. Goerdeler und Dipl.-Chem. D. Wobig
Organisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] Diese sind nach J. Goerdeler, H. Schenk u. K. Jonas, Chem. Ber. 98, 2954 (1965), 99, 3572 (1966), durch thermische Spaltung von 2-Aminothiazolin-4,5-dionen als metastabile Verbindungen herstellbar.

Zweikernige Komplexe mit Ru^{II} + Ru^{III}

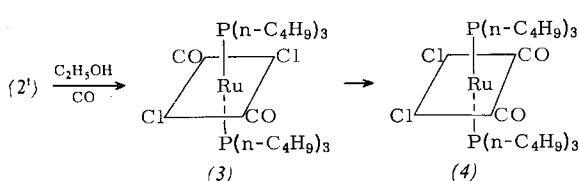
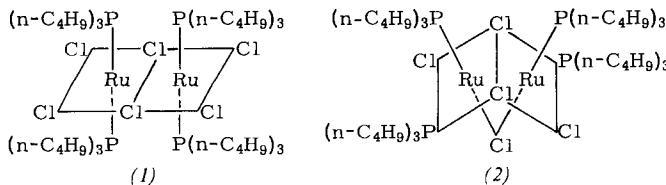
Von J. K. Nicholson [*][**]

In zweikernigen Carboxylat-Komplexen des Rutheniums findet man die Rutheniumatome formal in den Oxidationsstufen II und III. Die dabei beobachteten unerwartet hohen magnetischen Momente wurden einem spin-ungepaarten System zugeschrieben^[1]. Uns gelang es nun, einen spin-gepaarten Tri-n-butylphosphin-Ruthenium-Komplex [Ru^{II,III}Cl₅{P(n-C₄H₉)₃}₄]^[2] herzustellen, welcher das für ein Einzel-elektron zu erwartende magnetische Moment besitzt.

Läßt man eine konzentrierte äthanolische RuCl₃-Lösung nach Zusatz von Tri-n-butylphosphin (Molverh. 1:2,2) unter Stickstoff 3 Tage bei 20 °C stehen, so scheidet sich ein Komplex [RuCl₃{P(n-C₄H₉)₃}₂]₂ (1'), Fp = 132–134 °C, ab. Nachdem man die dunkelroten Kristalle an der Luft abfiltriert hat, kristallisiert über einen Zeitraum von 24 Std. aus der Mutterlösung ein dunkelroter Komplex [Ru₂Cl₅{P(n-C₄H₉)₃}₄]^(2'), Fp = 95,5–96 °C.

Komplex (1') hat ein magnetisches Moment von 1,93 B.M./Ru^[3], wie für einen spin-gepaarten Komplex des Ru^{III} zu erwarten ist^[4]. Gemäß dem thermoelektrisch nach Simon und Tomlinson gefundenen Molekulargewicht (gef. 1004 in 10-proz. Lösung; ber. 1224) ist der Komplex (1') in Dichlormethan weitgehend dimer. Komplex (2') hat das Molekulargewicht 1165 ± 24^[5] (ber. 1189). Das magnetische Moment von 0,75 B.M./Ru^[3] beweist, daß pro Molekül ein ungepaartes Elektron vorhanden ist. Das IR-Spektrum zeigt keine Absorptionsbanden im Bereich von 4,0 bis 6,0 μ (Bereich der Metallhydrid-Valenzschwingungen), d.h. von dem koordinativ ungesättigten System ist kein Hydrid-Ligand aufgenommen worden.

Komplex (2') muß daher mit je einem Ru-Atom im Oxidationszustand II und III formuliert werden. Dabei ist allerdings noch nicht sichergestellt^[6], ob die beiden Ru-Atome



gleichartig durch Liganden umgeben sind. Chemische Befunde lassen es vermuten: (2') reagiert bei 0 °C in Äthanol mit CO quantitativ zur *trans*-Form (3), welche sich in Lösung quantitativ zur *cis*-Form (4) umlagert^[7,8].

Bei > 0 °C verläuft die Isomerisierung (3) → (4) so rasch, daß (3) nicht mehr rein isoliert werden kann. Komplex (1') reagiert in ähnlicher Weise zu (3) und (4). Unter den zahlreichen für (1') und (2') denkbaren Ligandenanordnungen geben (1) und (2) die nach der CO-Reaktion wahrscheinlichsten wieder.

Die Komplexe [RuCl₃{P(n-C₃H₇)₃}₂]₂, Typ (1'), und [Ru₂^{II,III}Cl₅{P(n-C₅H₁₁)₃}₄], Typ (2'), konnten gleichfalls isoliert werden und scheinen mit CO analog den Tri-n-butylphosphin-Komplexen zu reagieren.

Eingegangen am 17. Januar 1967, ergänzt am 7. Februar 1967 [Z 433]

[*] Dr. J. K. Nicholson
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39

[**] Für experimentelle Mitarbeit sei Herrn G. Häusermann herzlich gedankt.

[1] T. A. Stephenson u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 28, 2285 (1966).

[2] Für alle Komplexe wurden für sämtliche Elemente befriedigende Elementaranalyse-Werte erhalten.

[3] Bestimmt von Dr. G. Olivé und Dr. S. Olivé, MRSA Zürich, in Tetrahydrofuran, unter Zugrundelegung der Molekulargewichte 1224,2 für (1') und 1188,8 für (2').

[4] J. Lewis u. B. N. Figgis in: Progr. inorg. Chem. 6, 174 (1964).

[5] Bestimmt von Dr. P. J. Wheatley, MRSA Zürich, aus der nach der Schwebemethode ermittelten Dichte (d 1,23 ± 0,01 g/cm³) und den röntgenographisch ermittelten Zellkonstanten.

[6] Eine röntgenographische Strukturbestimmung wird gegenwärtig bei uns vorgenommen.

[7] J. Chatt u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1964, 3466.

[8] J. M. Jenkins, M. S. Lupin u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1787.

Dithioacetylacetato-Eisen-Komplexe^[**]

Von K. Knauer, P. Hemmerich und J. W. D. van Voorst [*]

Die Bedeutung stabiler Eisenmercaptid-Cluster in ESR- und redox-aktiven Nichthäm-Eisenproteinen (z.B. Ferredoxin^[1] und Fe-Flavoproteinen^[2]) erfordert die Suche nach Modellen, die die Stabilität von Fe_n^S, FeS- und Fe_n^SFe-Gruppierungen als Funktion der Oxidationsstufe wiedergeben und die Strukturzuordnung spektraler Daten erleichtern^[3].

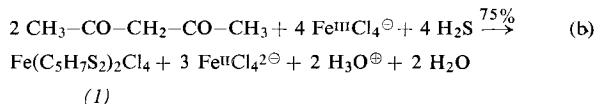
Ein System Eisen/Mercaptid wird allgemein durch Gleichung (a) beschrieben. Die Lage der Gleichgewichte, der Wert n,



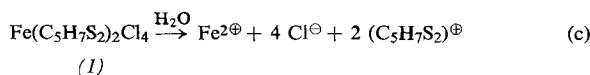
die kinetische Stabilität der intermediären Komplexe sowie deren Struktur und Magnetochemie werden Funktionen der Fe-Ligandfelder sowie der sterischen und elektronischen Struktur von R sein.

Es wurde früher gezeigt, daß organische Disulfide RSSR und Cu^I^[4] zu tieffarbigen Cu_n^SCu-Clustern reagieren können. Eine ähnliche Stabilisierung könnte beim „low-spin“-d⁶-Eisen vorliegen. Dabei stehen sich zwei Erfordernisse – starkes (Hilfs)-ligandfeld zur Erhaltung der „low-spin“-Konfiguration und Bindung des schwachen Liganden RSSR – entgegen.

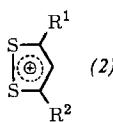
Wir fanden nun ein stabiles Fe_n^S-System (1); es entsteht aus Dithioacetylaceton^[5] in statu nascendi und Fe³⁺ gemäß Gl. (b). Die schwarzvioletten Kristalle lösen sich in H₂O bei pH ≤ 3



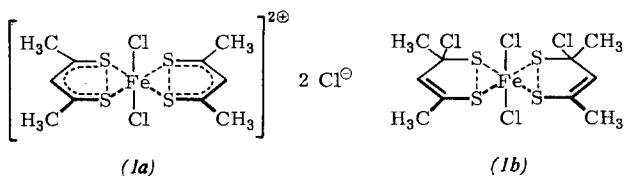
gemäß Gl. (c) unter Entfärbung; das gebildete Fe^{2+} wurde



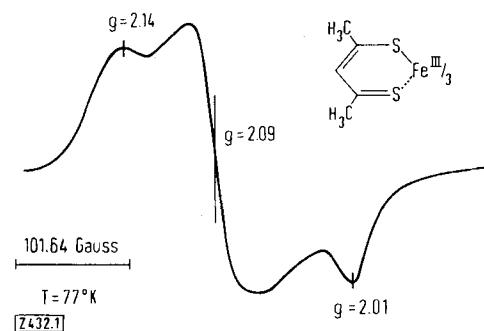
colorimetrisch als $\text{Fe}(\text{bipyridyl})_2^{2+}$ erfaßt. $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)^{\oplus}$ wurde als (2), $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, identifiziert, als erstes stabiles Di-thiolium-Kation mit rein aliphatischen Substituenten. Es ist gegen Hydrolyse bei $\text{pH} \leq 4$ stabil. Struktur (2) konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie [nur zwei Signale bei 8,4 bzw. 3,1 ppm; Intensität 1:6], durch Vergleich des UV-Spektrums [$\lambda_{\text{max}} = 288, 265 \text{ nm}; \epsilon = 9300, 7200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] mit dem des bekannten (2), $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{H}$ [$\lambda_{\text{max}} = 356, 287 \text{ nm}; \epsilon = 19000, 3800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] [6] und durch Isolierung des Pikrats $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2$, $\text{Fp} = 113^\circ\text{C}$, bewiesen werden.



Der schwarzrote kristalline Komplex (1) könnte der Zusammensetzung nach die Struktur $(C_5H_7S_2)_2Fe^{II}Cl_4$ haben. Die Farbe weist jedoch auf die $SS-Fe^{II}$ -Koordination hin, da sowohl $C_5H_7S_2^{2-}$ wie auch das tetraedrische, kaum polarisierbare $FeCl_4^{2-}$ -Ion farblos sind. Wir möchten daher die Strukturen (1a) oder (1b) als wahrscheinlichste vorschlagen.



Reduziert man die farblose wäßrige Lösung von (1) (siehe Gl. (c)) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder NaBH_4 , so erhält man kristallines rotbraunes $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3$. Dieses löst sich leicht in CHCl_3 und kann durch Schütteln mit wäßrigem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ weiter zum autoxidablen $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2$ reduziert werden. $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3$ zeigt die für ein asymmetrisches „low-spin“-



d^5 -Oktaeder zu erwartenden ESR-spektroskopischen Eigenschaften (Abb. 1), während $Fe(C_5H_7S_2)_2$ und (1) ESR-inaktiv sind.

Bei der Reduktion von (1) wird also die formale Oxidationsstufe des Eisens erhöht. Dieser Modellfall könnte zur Erklärung des scheinbaren Paradoxons herangezogen werden, demzufolge die ESR-Signale ($g < 2$) der redoxaktiven Flavoproteine einem „oxidierten“ Fe-Zustand zugehören (low-spin-d⁵), obwohl sie erst bei Reduktion des Gesamtsystems auftreten. Die Elektronenbilanz dieser Reduktion wird also nicht so sehr durch das Zentralatom wie durch die Akzeptorliganden bestimmt, eine Tatsache, die beim Studium der

Stöchiometrie der Fe-Protein-Oxidoreduktion stets in Rechnung gestellt werden sollte.

Eingegangen am 26. Januar 1967 [Z 432]

[*] Dipl.-Chem. K. Knauer und Doz. Dr. P. Hemmerich
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Basel (Schweiz), Spitalstraße 51
Doz. Dr. J. W. D. van Voorst
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Amsterdam (Holland)

[**] Für finanzielle Unterstützung danken wir dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der naturwissenschaftlichen Forschung sowie der Niederländischen Vereinigung für Grundlagenforschung (Z.W.O.), für die Elementaranalysen dem mikroanalytischen Labor der CIBA Aktiengesellschaft Basel (Dr. *W. Padowetz*).

- [1] E. Bayer u. W. Parr, *Angew. Chem.* 78, 824 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 840 (1966); B. B. Buchanan: *Structure and Bonding*. Springer-Verlag, Berlin 1966, S. 109.

[2] Zur Übersicht E. C. Slater: *Flavins and Flavoproteins*. Elsevier, Amsterdam 1966, BBA-Library Vol. 8; P. Hemmerich, C. Veeger u. H. C. S. Wood, *Angew. Chem.* 77, 699 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 671 (1965).

[3] H. Brintzinger, G. Palmer u. R. H. Sands, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 55, 397 (1966); J. D. W. van Voorst u. P. Hemmerich in „International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems“, Stockholm 1966, Pergamon, im Druck.

[4] P. Hemmerich, H. Beinert u. T. Vännigard, *Angew. Chem.* 78, 449 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 442 (1966); P. Hemmerich, P. Aisen, W. E. Blumberg u. J. Peisach in: *Biochemistry of Copper*. Academic Press, New York 1966, S. 15.

[5] Dithioacetylacetone entsteht aus Acetylacetone + H_2S ; es dimerisiert bei Raumtemperatur sofort irreversibel, wenn es nicht durch Metall-Ionen abgefangen wird. — Chelate mit anderen Metallen (Ni^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) wurden erstmals von R. L. Martin und J. M. Stewart, *Nature (London)* 210, 522 (1966), beschrieben.

[6] E. Klingsberg, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2934 (1961).

ESR-Untersuchungen an Modellkomplexen für Nicht-Häm-Eisenproteide

Von *A. Röder* und *Ernst Bayer* [*]

Eine Aussage über die Wertigkeit des Eisens in redoxaktiven Nicht-Häm-Eisenproteiden ist schwierig, wenn neben dem Eisen auch der Ligand redoxaktiv ist. In reduziertem Zustand zeigen viele dieser Eisenproteide im ESR-Spektrum g-Werte, die unterhalb dem eines freien Elektrons liegen^[11]. Im ESR-Spektrum reduzierter Xanthinoxidase erscheint ein breites Signal bei $g = 1,94$ (-175°C)^[11], für reduziertes Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum* liegen die g-Werte bei $1,89$, $1,96$ und $2,05$ (15°K)^[2,31]. Die Bindung des Eisens an Cysteinylreste erscheint für Ferredoxin gesichert^[4]. Niedermolekulare Eisenkomplexe mit schwefelhaltigen Liganden sollten daher bei entsprechender Redoxstufe ebenfalls g-Werte unter $2,0$ zeigen und damit eine Aussage über die Oxidationsstufe des aktiven Zentrums im reduzierten Nicht-Häm-Eisen zulassen.

Folgende Eisenkomplexe des Cysteins, Cystins und Cysteamin ergaben g -Werte bei 1,94:

a) Oxidation des früher beschriebenen^[4] Eisen(II)-Komplexes des Cysteinmethylesters unter folgenden Bedingungen:

1. Zu einer unter Sauerstoffausschluß bereiteten Lösung von Cysteinmethylester in 100 ml 0,5 M Tris-HCl-Puffer (pH = 7,0) werden 392 mg Mohrsches Salz gegeben. Der sofort ausfallende Cysteinmethylestereisen-Komplex wird durch Zugebung von 1 N NaOH bis pH = 9,5 gelöst und im ESR-Proberöhrchen mit 0,2 ml einer 1-proz. benzolischen Jodlösung 1 Minute geschüttelt, danach sofort eingefroren und gemessen.
 2. Zu einer Lösung von 227 mg Cysteamin und 392 mg Mohrschem Salz in 50 ml 1 M Tris-HCl-Puffer (pH = 7,0), deren pH mit 1 N NaOH auf 9,5 eingestellt wurde, gibt man eine