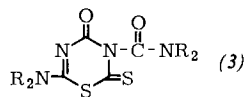


stallinen „Dimeren“ (3) [(3a): R = CH<sub>3</sub>, Fp = 198–199 °C (Zers.); (3b): R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 104 °C (Zers.)], sehr wahrscheinlich durch Cycloaddition von einem Molekül (1) und einem Molekül (2).



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<sup>II</sup> + Ru<sup>III</sup>

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<sup>[1]</sup>. Uns gelang es nun, einen spin-gepaarten Tri-n-butylphosphin-Ruthenium-Komplex [Ru<sub>2</sub><sup>II,III</sup>Cl<sub>5</sub>{P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>[2]</sup> herzustellen, welcher das für ein Einzel-elektron zu erwartende magnetische Moment besitzt.

Läßt man eine konzentrierte äthanolische RuCl<sub>3</sub>-Lösung nach Zusatz von Tri-n-butylphosphin (Molverh. 1:2,2) unter Stickstoff 3 Tage bei 20 °C stehen, so scheidet sich ein Komplex [RuCl<sub>3</sub>{P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (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 [Ru<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>{P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] (2'), Fp = 95,5–96 °C.

Komplex (1') hat ein magnetisches Moment von 1,93 B.M./Ru<sup>[3]</sup>, wie für einen spin-gepaarten Komplex des Ru<sup>III</sup> zu erwarten ist<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup> (ber. 1189). Das magnetische Moment von 0,75 B.M./Ru<sup>[3]</sup> 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<sup>[6]</sup>, 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<sup>[7,8]</sup>.

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 [RuCl<sub>3</sub>{P(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Typ (1'), und [Ru<sub>2</sub><sup>II,III</sup>Cl<sub>5</sub>{P(n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>], 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/cm<sup>3</sup>) 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.

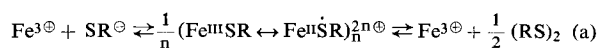
[8] J. M. Jenkins, M. S. Lupin u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1787.

## Dithioacetylacetonato-Eisen-Komplexe<sup>[\*\*]</sup>

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

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

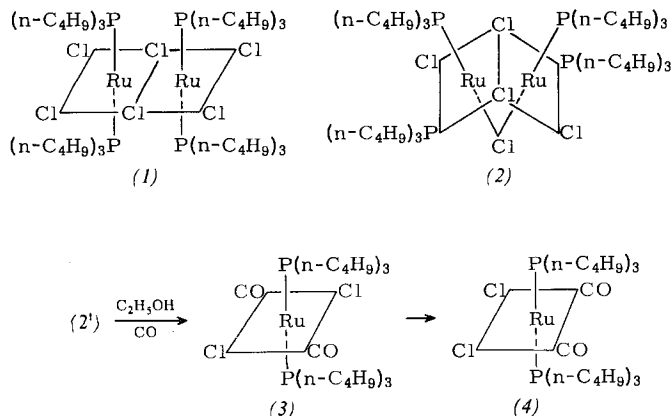
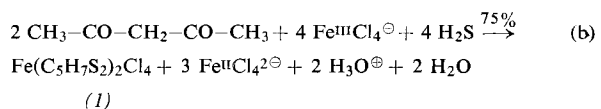
Ein System Eisen/Mercaptid wird allgemein durch Gleichung (a) beschrieben. Die Lage der Gleichgewichte, der Wert n,



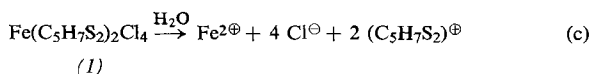
die kinetische Stabilität der intermediären Komplexe sowie deren Struktur und Magnetochemie werden Funktionen der Fe-Ligandfelder sowie der sterischen und elektronischen Struktur von R sein.

Es wurde früher gezeigt, daß organische Disulfide RSSR und Cu<sup>I</sup><sup>[4]</sup> zu tiefenfarbigen Cu<sub>S</sub><sup>S</sup>Cu-Clustern reagieren können. Eine ähnliche Stabilisierung könnte beim „low-spin“-d<sup>6</sup>-Eisen vorliegen. Dabei stehen sich zwei Erfordernisse – starkes (Hilfs-)ligandfeld zur Erhaltung der „low-spin“-Konfiguration und Bindung des schwachen Liganden RSSR – entgegen.

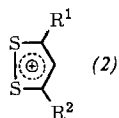
Wir fanden nun ein stabiles Fe<sub>S</sub><sup>S</sup>-System (1); es entsteht aus Dithioacetylaceton<sup>[5]</sup> in statu nascendi und Fe<sup>3+</sup> gemäß Gl. (b). Die schwarzvioletten Kristalle lösen sich in H<sub>2</sub>O bei pH ≤ 3



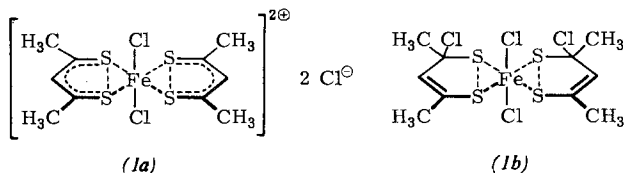
gemäß Gl. (c) unter Entfärbung; das gebildete  $\text{Fe}^{2+}$  wurde



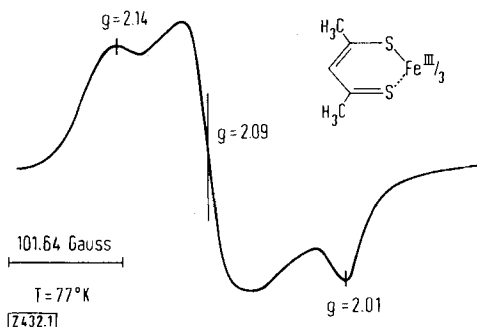
colorimetrisch als  $\text{Fe}(\text{bipyridyl})^{2+}$  erfaßt.  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)^+$  wurde als (2),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ , identifiziert, als erstes stabiles Dithioliium-Kation mit rein aliphatischen Substituenten. Es ist gegen Hydrolyse bei  $\text{pH} \leq 4$  stabil. 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  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4$  haben. Die Farbe weist jedoch auf die  $\text{SS}-\text{Fe}^{\text{II}}$ -Koordination hin, da sowohl  $\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2^+$  wie auch das tetraedrische, kaum polarisierbare  $\text{FeCl}_4^{2-}$ -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  $\text{NaBH}_4$ , so erhält man kristallines rotbraunes  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3$ . Dieses löst sich leicht in  $\text{CHCl}_3$  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  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2$  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- $d^5$ ), 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. Vännngard, 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] Dithioacetylaceton entsteht aus Acetylaceton +  $\text{H}_2\text{S}$ ; es dimmerisiert bei Raumtemperatur sofort irreversibel, wenn es nicht durch Metall-Ionen abgefangen wird. — Chelate mit anderen Metallen ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ) 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 [1]. Im ESR-Spektrum reduzierter Xanthinoxidase erscheint ein breites Signal bei  $g = 1,94$  ( $-175^\circ\text{C}$ ) [1], für reduziertes Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum* liegen die g-Werte bei 1,89, 1,96 und 2,05 ( $15^\circ\text{K}$ ) [2, 3]. Die Bindung des Eisens an Cysteinyreste 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 Cysteamins 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 ( $\text{pH} = 7,0$ ) werden 392 mg Mohrsches Salz gegeben. Der sofort ausfallende Cysteinmethylestereisen-Komplex wird durch Zugabe von 1 N NaOH bis  $\text{pH} = 9,5$  gelöst und im ESR-Probe- röhren 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 ( $\text{pH} = 7,0$ ), deren pH mit 1 N NaOH auf 9,5 eingestellt wurde, gibt man eine