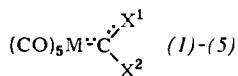


ben wir die Puls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren^[2] einiger typischer Verbindungen aufgenommen. Die zu untersuchenden Komplexe wurden so ausgewählt, daß in der allgemeinen Formel



sowohl M als auch X^1 und X^2 variieren (siehe Tabelle).

Tabelle. ^{13}C -Chemische Verschiebungen von Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom (1), Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom (2), Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram (3), Methyl(methylthio)carben-pentacarbonyl-wolfram (4) und Methyl(methylamino)carben-pentacarbonyl-wolfram (5). Messungen an ca. 20-proz. Lösungen in $[\text{D}_6]$ -Benzol mit einem Bruker-Multikern-Spektrometer HX 90/8 bei 22.63 MHz. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu internem TMS angegeben.

Verb.	M	X^1	X^2	$\delta\text{C}(\text{Carben})$	$\delta\text{C}(\text{CO})$		$\delta\text{C}(\text{X}^1)$	$\delta\text{C}(\text{X}^2)$
					<i>trans</i>	<i>cis</i>		
(1)	Cr	OCH_3	C_6H_5	-351.42	-224.57	-216.67	-66.62	-153.82 (C-1) -130.26 (C-4) -128.38 (C-2, C-6) -122.89 (C-3, C-5)
(2)	Cr	OCH_3	CH_3	-360.23	-223.76	-216.93	-66.08	-48.10
(3)	W	OCH_3	CH_3	-332.90	-203.62	-197.60	-69.67	-51.51
(4)	W	SCH_3	CH_3	-332.54	-207.40	-198.05	-26.43	-47.11
<i>cis</i> -(5)	W	NHCH_3	CH_3	-255.67	-203.44	-198.86	-33.71	-46.39
<i>trans</i> -(5)				-258.73	-203.44	-199.40	-36.68	-41.62

Die Tabelle zeigt, daß die Carben-Kohlenstoffatome in (1)–(5) extrem entschirmt sind und ihre Signale weit außerhalb des Bereiches liegen, innerhalb dessen die ^{13}C -NMR-Signale gängiger organischer Verbindungen erscheinen^[2]. Die starke Entschirmung ist recht gut mit dem aus anderen NMR-Messungen und Dipolmomentstudien gefolgerten Elektronenmangel am komplex gebundenen Carben-Kohlenstoff zu vereinbaren^[1].

Mit der Änderung von M, X^1 und X^2 in (1)–(5) verschiebt sich auch das ^{13}C -NMR-Signal des Carben-Kohlenstoffs ganz charakteristisch. Ersetzt man das Chrom in (2) durch Wolfram, so erhält man (3), in dem der Carben-Kohlenstoff besser abgeschirmt ist. Den gleichen Effekt bewirkt die C-Phenylgruppe in (1) anstelle der C-Methylgruppe in (2), da die Phenylgruppe durch Wechselwirkung des delokalisierten, aromatischen π -Elektronensystems mit dem leeren p-Orbital des Carben-Kohlenstoffs dessen Elektrophildefizit stärker vermindern kann als die Methylgruppe, die nur induktiv wirkt^[3]. Ebenso findet man auch eine Abhängigkeit vom Heteroatom in (3), (4) und (5). Der schwächer elektronegative Stickstoff in (5) gibt deutlich mehr negative Ladung an den Carben-Kohlenstoff ab als der stärker elektronegative Sauerstoff in (3).

Die Messung an (5) wurde an einem Gemisch der *cis-trans*-Isomeren^[4] (65:35) vorgenommen. Die Isomere, die sich voneinander lediglich durch die Orientierung ihrer C- und N-Methylgruppen unterscheiden, haben verschiedene ^{13}C -NMR-Spektren. Die Signale für *cis*- und *trans*-(5) in der Tabelle wurden aufgrund der Intensitäten zugeordnet. Wie im ^1H -NMR-Spektrum das N-Methylsignal des *cis*-Isomeren bei höheren Feldstärken erscheint als das des *trans*-Isomeren, erscheinen auch die ^{13}C -NMR-Signale der beiden Isomeren in dieser Reihenfolge.

Bemerkenswert sind die praktisch gleichen $\delta\text{C}(\text{Carben})$ -Werte für (3) und (4), die auf eine etwa gleichgroße Ladungsübertragung vom Sauerstoff bzw. Schwefel hindeuten. Eine Erklärung hierfür sehen wir in der ungünstigeren

Überlappung der großen gefüllten p-Orbitale des Schwefels mit dem kleineren leeren p-Orbital des Carben-Kohlenstoffs^[5].

An allen untersuchten Carben-Komplexen wird das Signal des *trans*-ständigen CO-Liganden bei niedrigeren Feldstärken beobachtet als das der *cis*-ständigen CO-Liganden. Es sei noch vermerkt, daß die meisten ^{13}C -NMR-Signale der Gruppen X^1 und X^2 von (1)–(5) außerhalb des Bereichs erscheinen, der für diese Gruppen in organischen Molekülen charakteristisch ist. Teilweise findet man die

Signale bis um ca. 2 ppm nach niedrigeren Feldstärken verschoben; auch hier manifestiert sich wieder der starke Elektronenzug des Carben-Kohlenstoffs.

Eingegangen am 1. Oktober 1971 [Z 543]

[1] C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, XXIII. IUPAC-Kongreß, Boston 1971.

[2] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 673 (1971).

[3] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller u. R. D. Fischer, J. Organometal. Chem. 28, 237 (1971).

[4] E. Moser u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 16, 275 (1969).

[5] E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter u. J. Müller, Chem. Ber., im Druck.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an Eisenproteiden – Zur Wertigkeit des Eisens in Ferredoxinen

Von Dieter Leibfritz^[*]

Die Bestimmung der Wertigkeit eines Metallions in Metallproteiden ist immer noch sehr schwierig, da chemische Reaktionen häufig nicht zu eindeutigen Ergebnissen führen und die ESR- sowie die Mößbauer-Spektroskopie sich oft als nicht nutzbar erweisen, sofern die Komplexe diamagnetisch bzw. mößbauer-inaktiv sind. Unabhängig davon und grundsätzlich für jedes Metall oder Element (ausgenommen Wasserstoff) anwendbar ist hingegen die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPE- oder ESCA-

[*] Dr. D. Leibfritz [**]

Gates and Crellin Laboratories of Chemistry
California Institute of Technology
Pasadena, Calif. 91109 (USA)

[**] Den Herren Prof. E. Bayer, Tübingen, Prof. H. B. Gray, Pasadena, sowie Dr. H. P. Hagenmaier danke ich für die Überlassung von Substanzproben, Herrn Dr. W. Proctor, Fa. Varian, Palo Alto, für die Benützung eines IEE-Spektrometers und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium.

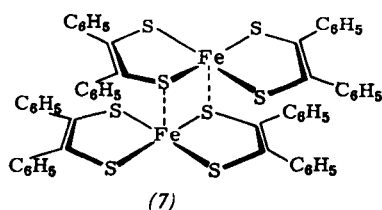
Spektroskopie)^[1]. Im Falle anorganischer Eisenverbindungen z. B. variiert die chemische Verschiebung der Bindungsenergie des L_{III}-Niveaus (2p_{3/2}) in einem Bereich von 6 eV^[2]. Außerdem hängt die Linienbreite wesentlich von der Anzahl ungepaarter Elektronen ab^[3]. Über XPE-spektroskopische Untersuchungen an biochemisch wichtigen Eisenkomplexen soll im folgenden berichtet werden.

Ferredoxinproben (1), (2) bzw. (3) aus *Clostridium pasteurianum* (*C. pasteurianum*), aus *Clostridium acidurici* (*C. acidurici*) bzw. aus Chromatium ("high potential iron protein", HIPIP) wurden als Lösungen auf den Probenhalter des Spektrometers aufgefroren, im Gerät gefriergetrocknet und sofort vermessen, um sicherzustellen, daß sich die Oxidationsstufe des Eisens nicht mehr ändert. Die erhaltenen Ionisierungsenergien sind zusammen mit den Daten einiger Modellverbindungen in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle. Ionisierungsenergien von Eisenproteiden und einigen Modellkomplexen.

	Verbindung	IE [eV]	Ox.-Stufe Fe
(1)	(<i>C. pasteurianum</i>)	710.0	+3
(2)	(<i>C. acidurici</i>)	709.9	+3
(3)	(HIPIP)	708.2	+2
(4)	Eisenphosvitin	711.0	+3
(5)	Häminchlorid	710.2	+3
(6)	Salen	710.1	+3
(7a)	(oxidiert)	710.3	+3
(7b)	(reduziert)	707.9	+2
(8)		708.5	+2
(9)		711.8	+3

Eisen in den Bakterienferredoxinen (1) und (2), welche bei der Isolierung in der oxidierten Form vorliegen^[4], hat eine um ca. 2 eV höhere Ionisierungsenergie als Eisen in der reduzierten Form von (3). Wenn auch den Absolutwerten der Ionisierungsenergien ein geringerer Aussagegehalt zukommt – da die verschiedenen Ligandeneinflüsse auf niedere Elektronenniveaus im allgemeinen nicht quantitativ erfaßbar sind – so sollten sie dennoch mit den Ionisierungsenergien von Modellkomplexen übereinstimmen, wenn diese in ihren strukturellen und physikalischen Eigenschaften den Ferredoxinen ähnlich sind. Als geeignete Modellverbindungen werden häufig dimere „Dithiolen“-Eisen-Komplexe^[5], z. B. (7), herangezogen. (7) besitzt in seiner oxidierten Form (7a) die formale Oxidationsstufe



+3 (reduzierte Form (7b): +2). Die Ionisierungsenergie von (7a) stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen der Bakterienferredoxine überein, während (7b) weitgehend der reduzierten Form des HIPIP (3) entspricht.

Für die Anordnung der 6–8 Fe-Atome in den Clostridienferredoxinen werden im wesentlichen zwei Modelle diskutiert: Eine lineare Anordnung der Metallionen mit Eisen unterschiedlicher Wertigkeit an den Enden^[6] oder eine clusterartige Anordnung des Eisens (zwei Cluster mit sehr ähnlichen Eigenschaften^[7] oder nur ein Cluster^[8]). Den

XPE-Spektren zufolge (s. Abb.) enthalten (1) und (2) Fe-Ionen von nur einer Art mit identischen oder weitgehend identischen Ionisierungsenergien, wie es ein Clustermodell fordert. Dies ist auch im Einklang mit vorläufigen Röntgen-Strukturuntersuchungen^[9]. Die für einen formalen Eisen(III)-Komplex relativ niedrigen Ionisierungsenergien der Ferredoxine (1) und (2) entsprechen außerdem gut einem valenztautomeren Clustermodell, wie es von Bayer et al.^[10] vorgeschlagen wird. (3) enthält ebenfalls nur eine Eisensorte, was durch Röntgen-Strukturuntersuchungen schon früher bewiesen wurde^[11]. (Die Linien bei 712 eV und höher im abgebildeten Spektrum der Bakterienferredoxine sind auf Plasmaanregung und Verunreinigungen zurückzuführen.)

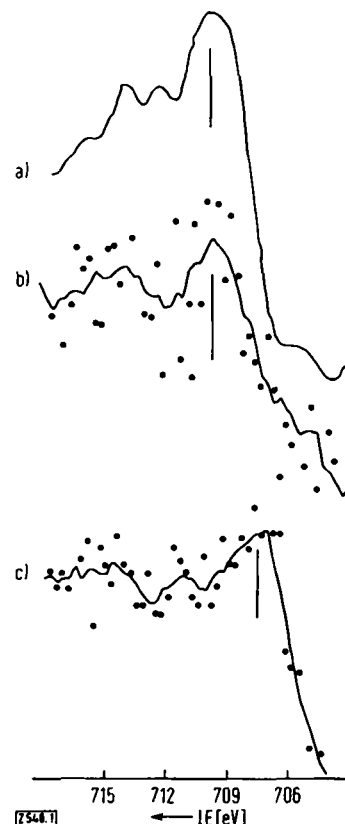
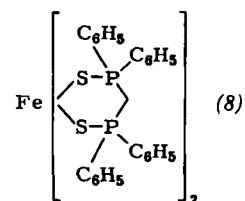


Abb. Röntgen-Photoelektronenspektren des Eisen-2p_{3/2}-Niveaus in den Ferredoxinen a) (1), b) (2) und c) (3).

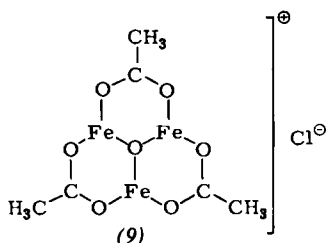
Allgemein kann man sagen, daß Fe^{III} mit „weichen“ Liganden^[12] (Schwefel, Porphyringerüst) IE-Werte um 710.0 ± 0.5 eV aufweist ((1), (2), (5), (6), (7a)), während die Werte für Fe^{II} um 708.0 ± 0.5 eV liegen ((3), (7b), (8)).



Wird Fe^{III} an „harte“ Liganden gebunden (z. B. Sauerstoff), so werden IE-Werte um 711.0 ± 0.5 eV gemessen, vgl. „trimeres Eisenacetat“ (9) oder auch Eisenphosvitin (4), in dem Fe^{III} tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist^[13].

Die Linienbreite in den Spektren der Ferredoxine ist zwar in Anbetracht des geringen Eisenanteils (bezogen auf das

Molekulargewicht) etwas größer als bei niedermolekularen Eisenverbindungen, man kann dennoch daraus entnehmen, daß das Eisen eindeutig im „low-spin“-Zustand vorliegen muß; denn „high-spin“-Eisen(III) besitzt wesentlich größere Energiehalbvalenzbreiten^[2] (> 1 eV). Dieses Ergebnis ist in Einklang mit Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität^[14] sowie Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen^[6].



Im Schwefelspektrum von (1)–(3) lassen sich jeweils zwei Linien unterscheiden (≈ 164.0 und ≈ 162.8 eV), wobei die erste dem Cysteinschwefel zuzuordnen ist, während der labile Schwefel die zweite Linie hervorruft.

Eingegangen am 6. September 1971 [Z 546]

- [1] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren u. B. Lindberg: ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist und Wiksells, Uppsala 1967.
- [2] D. Leibfritz u. W. Bremser, Chemiker-Ztg. 94, 982 (1970).
- [3] C. S. Fadley u. D. A. Shirley, Phys. Rev. A 2, 1109 (1970).
- [4] Zur Übersicht über Eisen-Schwefel-Proteide vgl.: J. C. M. Tsibris u. R. W. Woody, Coordinat. Chem. Rev. 5, 417 (1970).
- [5] A. Davison, D. W. Howe u. E. T. Showl, Inorg. Chem. 6, 458 (1967); A. C. Balch, I. G. Dance u. R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1139 (1968).
- [6] D. C. Blomstrom, E. Knight, jr., W. D. Phillips u. J. F. Weiher, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 51, 1085 (1964).
- [7] W. H. Orme-Johnson u. H. Beinert, Biochem. Biophys. Res. Commun. 36, 337 (1969).
- [8] M. Poe, W. D. Phillips, C. C. McDonald u. W. Lovenberg, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 65, 797 (1970).
- [9] L. C. Sieker u. L. H. Jansen, Biochem. Biophys. Res. Commun. 20, 33 (1965).
- [10] E. Bayer, H. Eckstein, H. Hagenmaier, D. Josef, J. Koch, P. Krauss, A. Röder u. P. Schretzmann, Eur. J. Biochem. 8, 33 (1969).
- [11] J. Kraut, G. Strahs u. S. J. Freer in A. Rich u. N. Davidson: Structural Chemistry and Molecular Biology. Freeman, San Francisco 1968, S. 55; neuere Untersuchungen von H. Kraut et al. (unveröffentlicht) postulieren eine tetraedrische Anordnung der Eisenatome.
- [12] R. G. Pearson, J. Chem. Educ. 45, 581, 643 (1968).
- [13] J. M. Webb, Dissertation, California Institute of Technology 1971.
- [14] W. Druskei, K. Gersonde u. H. Netter, Eur. J. Biochem. 2, 176 (1967).

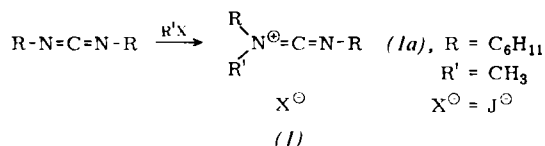
Carbodiimidium-Verbindungen als Reagentien in der organischen Chemie^[**]

Von Rolf Scheffold und Emil Saladin^[*]

Carbodiimidium-Verbindungen der allgemeinen Struktur (1) ($R'=H$) spielen als Zwischenprodukte in säureinduzierten Additionsreaktionen an Carbodiimide eine bedeutende

tende Rolle. Unseres Wissens wurden jedoch bis jetzt Carbodiimidium-Verbindungen nie in Substanz gefaßt und beschrieben. Versuche zu ihrer Synthese durch Umsetzung von aliphatischen Carbodiimiden mit wasserfreier Tetrafluoroborsäure in Methylenchlorid oder durch Umsetzung mit Dimethylsulfat führen nach Hartke und Roßbach^[1] ausschließlich zu dimeren cyclischen Produkten.

Wir haben nun gefunden, daß *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid sich durch mehrstündiges Erwärmen in reinen Alkylbromiden oder -jodiden alkylieren läßt^[2]. Mit Methyljodid entsteht beispielsweise in 75% Ausbeute das in



farblosen Nadeln vom $F_p = 111\text{--}113^\circ\text{C}$ kristallisierende *N*-Methyl-*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimidiumjodid (1a). Die Konstitutionszuordnung basiert auf der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum [(CHCl₃): Banden u.a. bei 2119 ($\nu N=C=N$) und 1667 cm^{-1}] sowie dem NMR-Spektrum [(CDCl₃): $\delta = 3.50$ ppm (s, 3H von $N-CH_3$); 3.3–3.6 ppm (breiter Signalhaufen, 2H an den α -C der Cyclohexylgruppen); 1.0–2.1 ppm (breiter Signalhaufen, 20H an den β -C, γ -C und δ -C der Cyclohexylgruppen)].

Carbodiimidium-Verbindungen der allgemeinen Struktur (1)^[3] sind in mehrfacher Hinsicht als Reagentien von Interesse. Als erstes berichten wir über deren Anwendung bei der Umsetzung von Alkoholen zu Jodiden:

Aliphatische primäre und sekundäre Alkohole (auch solche vom Typus der Homoallyl- und Neopentylalkohole) lassen sich mit *N*-Methyl-*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimidiumjodid (1a) in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Benzol oder Hexan beim Erwärmen auf 35–50°C in normalerweise hohen Ausbeuten in die Jodide umwandeln.

Stereochemie: Die Reaktion verläuft unter Inversion der Konfiguration am C-Atom, welches die OH-Gruppe trägt^[4]. Aus 3 β -Cholestanol entsteht z. B. in über 84% Ausbeute das thermodynamisch instabilere 3 α -Jodcholestan. Speziell bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich Cholest-5-en-3 β -ol (Cholesterin, als typischer Vertreter der Homoallylalkohole) in einer Stufe in das bisher unbekannte 3 α -Jodcholest-5-en^[5] überführen läßt.

Sterische Hinderung: Selbst extrem sterisch gehinderte Alkohole vom Typus des Neopentylalkohols lassen sich unter milden Bedingungen, jedoch in etwas kleineren Ausbeuten, in die Jodide überführen. Als Beispiele seien erwähnt die Umsetzung von 13-Isopropyl-podocarpa-8,11,13-trien-15-ol (Dehydroabietanol) zu 13-Isopropyl-15-jodpodocarpa-8,11,13-trien^[6] und von 17 β -Hydroxy-androst-4-en-3-on (Testosteron) zu 17 α -Jod-androst-4-en-3-on^[7].

Grenzen des Anwendungsbereiches: Substrate, die neben der OH-Gruppe des Alkohols noch weitere stark nucleophil reagierende Substituenten wie z. B. Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen enthalten, lassen sich ohne vorangehenden Schutz nicht direkt in die Jodide überführen.

Es ist anzunehmen, daß sich primär ein mol Alkohol $RR'CH-OH$ an das hochreaktive Carbodiimidium-System addiert^[8]. Dabei bildet sich als trigonales Zwischenprodukt ein Isoharnstoff, welcher unter den gegebenen Bedingungen protoniert sein dürfte^[9]. Der zweite und normalerweise geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht

[*] Prof. Dr. R. Scheffold und Dipl.-Chem. E. Saladin
Institut de chimie organique, Université de Fribourg, Pérolles
CH-1700 Fribourg (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt Nr. 4783, unterstützt.