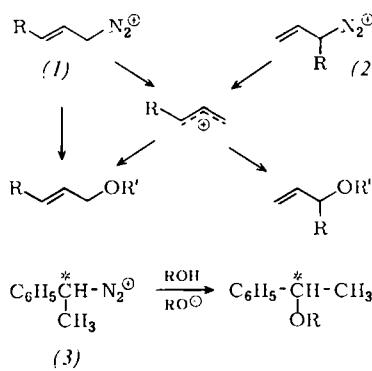


Synchrone und nichtsynchrone
Desaminierungsreaktionen

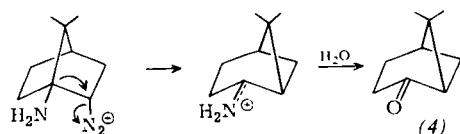
Von Wolfgang Kirmse^[*]

Desaminierungsreaktionen wurden in alkalisch-alkoholischer Lösung durch Spaltung von Nitrosoacylaminen oder Sulfonylhydrazenen ausgeführt, um den Einfluß starker Nucleophile auf den Zerfall aliphatischer Diazonium-Ionen zu untersuchen.

Im Bereich *intermolekularer Substitutionen* wurde eine Beteiligung des Nucleophils an der Stickstoffabspaltung bei primären Allyldiazonium-Ionen (1) festgestellt. Sekundäre Allyldiazonium-Ionen (2) zeigten dagegen eine basenunabhängige Produktverteilung; bei α -Phenyläthyldiazonium-Ionen (3) wurde das Ausmaß der Konfigurationsumkehrung durch die Alkoholat-Konzentration nicht beeinflußt.



Auf dem Gebiet *intramolekularer Substitutionen* (= Verdrängung des Diazonium-Stickstoffs durch wandernde Alkylreste) konnten in den folgenden Fällen Synchronreaktionen nachgewiesen werden: bei *endo*-Bornyl- und Norbornyldiazonium-Ionen wird durch starke Elektronendonatoren in 1-Stellung eine Synchron-Umlagerung in die Bicyclo[3.1.1]heptan-Reihe (4) erreicht.



Durch Vergleich von Zerfall und Deuterium-Austausch wurde gezeigt, daß Bicyclo[n.1.0]alkyldiazonium-Ionen ($n=3, 5$) bevorzugt eine synchrone Ringöffnung zu Cycloalkenyl-Kationen eingehen. Dagegen reagieren 2-Phenylcyclopropyl diazonium-Ionen über ein Phenylcyclopropyl-Kation als Zwischenstufe (aus *cis/trans*-isomeren Ausgangsmaterialien entstehen identische Produktgemische).

Auch bei aliphatischen Diazonium-Ionen sind demnach Synchron-Reaktionen nachweisbar; im Vergleich mit schlechteren Abgangsgruppen (Halogenide, Sulfonate) ist

jedoch die Grenze zwischen synchronem und nicht-synchronem Zerfall zu energiereicheren Carbonium-Ionen hin verschoben.

[GDCh-Ortsverband Bonn am 16. Mai 1972] [VB 344]

Strukturelle Aspekte der
Metallion-Ligand-Wechselwirkung

Von Helmut Sigel^[*]

Das Problem der Metallion-Ligand-Wechselwirkung läßt sich im Hinblick auf die Spezifität biochemischer Reaktionen in drei Fragen zerlegen: (i) Welche Faktoren bestimmen die Koordinationstendenz zwischen Ligandengruppen einerseits und einem Metallion andererseits? [Oder: Wie kommt es, daß das „richtige“ Metallion, das ein Enzym zu aktivieren vermag, mit diesem koordiniert?] – (ii) Wie groß ist die Koordinationstendenz von freien oder hydratisierten Koordinationsstellen eines Metallions, dessen Koordinationssphäre zum Teil bereits [wie in einem Enzym-Metallion-Komplex] durch einen Liganden abgesättigt ist? – (iii) Hat der an einem Metallion erstkoordinierte Ligand einen Einfluß auf die Art des zweiten Liganden? [Oder: Warum koordiniert das „richtige“ Substrat mit einem bestimmten Enzym-Metallion-Komplex?]

Läßt man die „Schlüssel-Schloß“-Vorstellung^[1] und die Möglichkeit der Bildung verzerrter Koordinationssphären durch Bindung von Metallionen an Proteine^[2] außer Acht, so sind folgende Punkte wesentlich:

Zu (i): Entsprechend der Regel von Pearson – „harte Säuren bevorzugen harte Basen und weiche Säuren weiche Basen“ – koordiniert z. B. Mg^{2+} eher eine $R-O^-$ -Gruppe, während Cu^{+} ganz sicher $R-S^-$ bevorzugt. Des weiteren ist die Koordinationstendenz der in der Irving-Williams-Reihe zusammengefaßten Metallionen gegenüber N- und O-Donoren verschieden. So bilden Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} z. B. stabilere Komplexe mit CH_3COO^- , die Ionen Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} hingegen mit NH_3 . Die Stabilität des Fe^{2+} -Komplexes ist mit beiden Liganden etwa die gleiche; in beiden Reihen ist – gemäß Irving und Williams – der Cu^{2+} -Komplex der stabilste. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die pH-Abhängigkeit der meisten Komplexbildungsreaktionen. So ist z. B. bei pH=7 die Konkurrenz zwischen Proton und Metallion um die Koordination an NH_3 (und sich davon ableitenden Ligandengruppen) sehr groß, während sie im Falle von Imidazol – dank der geringeren Basizität – nur noch eine untergeordnete und beim Acetat keine Rolle mehr spielt^[3]. Dementsprechend koordiniert z. B. Cu^{2+} an L-Dopa bei pH<8 vorzugsweise an die glycinat-artige Gruppe, während bei pH>8 vorzugsweise Koordination an der brenzkatechinat-artigen Gruppe erfolgt. Für Fe^{3+} liegt der „kritische“ pH-Wert etwa bei 4.

Zu (ii): Setzt sich der ternäre Metallion-Komplex aus einem aromatischen Amin und einem Liganden mit O-Donoren zusammen, so ist er überraschenderweise – je-

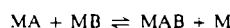
[*] Prof. Dr. W. Kirmse
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl für Organische Chemie II
463 Bochum-Querenburg

[*] Priv.-Doz. Dr. Helmut Sigel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz), Spitalstraße 51

denfalls mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} – häufig stabiler als der binäre Komplex, d. h. für

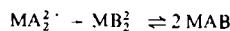
$$\Delta \log K = \log K_{\text{MA}}^{\text{MAB}} - \log K_{\text{MB}}^{\text{M}}$$

werden entgegen der allgemeinen Regel $K_{\text{ML}}^{\text{M}} > K_{\text{ML}_2}^{\text{ML}}$ positive Werte ermittelt^[4]; anders ausgedrückt: das Gleichgewicht



ist nach rechts verschoben.

Zu (iii): Sofern es sich beim erstkoordinierenden Liganden um ein aromatisches Amin handelt, besitzt der binäre Komplex mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} diskriminierende Eigenschaften, d. h. ein Ligand mit O-Donoren wird gegenüber einem Liganden mit N-Donoren bevorzugt koordiniert. Dies ist zum größten Teil auf die π -Akzeptor-Eigenschaften des aromatischen Amins (z. B. Pyridin- und Imidazolgruppen) und nur zu einem geringen Teil auf den Ladungsausgleich im ternären Komplex zurückzuführen^[4]. So beträgt die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



für das System 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -brenzkatechinat 1.4×10^6 und für Äthylendiamin- Cu^{2+} -brenzkatechinat 450; beide Konstanten sind größer als der statistisch zu erwartende Wert von 4.

Im Hinblick auf biologische Systeme ist die „Strukturierung“ ternärer Komplexe wichtig; so werden in 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -nucleosidtriphosphat-Komplexen die Nucleinbasen an der Koordination gehindert^[5]. Solche Faktoren wirken sich auf die Reaktivität aus; so erfolgt in 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -oligoglycin-Komplexen die Deprotonierung der Amidgruppe bei pH ca. 8, während dieselbe Reaktion in Cu^{2+} -Glycinamid und Cu^{2+} -Glycylglycin bei pH = 7 bzw. 4 stattfindet^[6]. Ähnliches gilt für katalytische Prozesse: 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} ist verglichen mit $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ ein wirksamerer Katalysator sowohl für die Decarboxylierung von Acetondicarboxylat als auch für die Disproportionierung von H_2O_2 ^[3, 4].

[GDCII-Ortsverband Konstanz, am 4. Mai 1972] [VB 346]

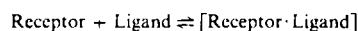
- [1] R. D. Gillard, Inorg. Chim. Acta Rev. 1, 69 (1967).
- [2] R. J. P. Williams, Inorg. Chim. Acta Rev. 5, 137 (1971).
- [3] H. Sigel u. D. B. McCormick, Accounts Chem. Res. 3, 201 (1970).
- [4] R. Griesser u. H. Sigel, Inorg. Chem. 9, 1238 (1970); 10, 2229 (1971).
- [5] H. Sigel, Eur. J. Biochem. 3, 530 (1968).
- [6] H. Sigel, R. Griesser u. B. Prijs, Z. f. Naturforsch. 27b, 353 (1972)

RUNDSCHEAUF

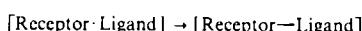
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Markierung von Receptor-Bindungsstellen in biologischem Material mit photochemisch erzeugten Reagentien ist das Thema einer Übersicht von J. R. Knowles. Bei dieser Methode soll die natürliche Situation



mit Hilfe eines Reagens simuliert werden, das dem Liganden strukturell ähnelt und spezifisch mit dem Receptor in Wechselwirkung tritt. Bei der folgenden Reaktion



darf sich das Reagens aber nicht spezifisch verhalten; es muß sich auch in C—H-Bindungen einschieben können. Diese Bedingungen werden von photochemisch erzeugten Carbenen und Nitrenen erfüllt. Anwendungsbeispiele sind die Markierungen des Anti-Dinitrophenyl- bzw. des Anti-2-Nitro-4-azidophenyl-Antikörpers. [Photo-generated Reagents for Biological Receptor-Site Labeling. Accounts Chem. Res. 5, 155–160 (1972); 45 Zitate]

[Rd 523 –L]

Über Carbenoide, Carbene und Nitrene als Polymerisationsinitiatoren informiert ein Fortschrittsbericht von M. Imoto und T. Nakaya. Behandelt werden die Polymerisationen von Äthylen, Methylmethacrylat und Vinyl-Monomeren, die trotz gleichartiger Initiatoren teils nach radikalischen, teils nach ionischen Mechanismen verlaufen. In zwei Abschnitten am Anfang des Berichtes findet man einen Überblick über die Polymerisationen von Diazoalkanen und Bisdiazo-Verbindungen. [Polymerization by Carbenoids, Carbenes, and Nitrenes. Rev. Macromol. Chem. 8, 1–48 (1972); 64 Zitate]

[Rd 524 –G]

Mit den Eigenschaften von Kollagen und Gelatine im festen Zustand beschäftigt sich ein Übersichtsartikel von I. V. Yannas. Baustein des festen Kollagens in seinen verschiedenen Formen ist das Tropokollagen-„Molekül“, eine rechts-gängige Superhelix, die ihrerseits aus drei linksgängig gewendelten, durch N—H \cdots O-Brücken zusammengehaltenen Proteinketten besteht. Diese wiederum sind offenbar aus zwei abwechselnd aufeinanderfolgenden Arten von Untereinheiten aufgebaut, von denen die eine reich, die andere arm an Iminosäuren (Prolin, Hydroxyprolin) ist. Gelatine ist die amorphe Form des Kollagens. In der Arbeit sind solche Daten zusammengetragen und zum Teil interpretiert worden, die als Grundlage für eine physikalisch-chemische Beschreibung von Kollagen und Gelatine im festen Zustand dienen können. [Collagen and Gelatin in the Solid State. Rev. Macromol. Chem. 8, 49–104B (1972); 190 Zitate]

[Rd 525 –G]