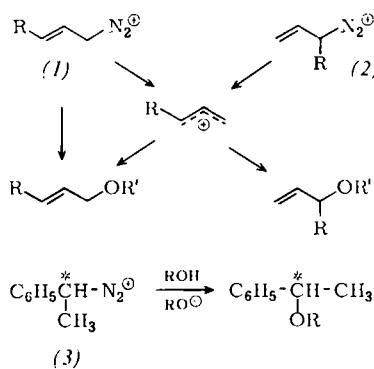


Synchrone und nichtsynchrone  
Desaminierungsreaktionen

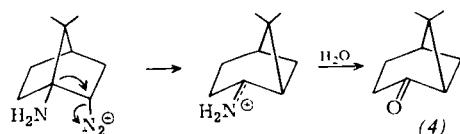
Von Wolfgang Kirmse<sup>[\*]</sup>

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  $\alpha$ -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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup> und die Möglichkeit der Bildung verzerrter Koordinationssphären durch Bindung von Metallionen an Proteine<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup>. 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