

Methylgruppen-Verschiebung und Stickstoff-Eliminierung^[2] die Schiff'schen Basen (2) und (3).

Bemerkenswert hingegen ist die Bildung von Acetonazin (5), die so verstanden werden kann, daß Stickstoff-Eliminierung und Bildung einer neuen N—N-Bindung gleichzeitig stattfinden, wobei intermediär das 1,2-Diazetin (4) entsteht. Es ist zwar nicht gelungen, (4) spektroskopisch nachzuweisen, doch läßt sich dies möglicherweise auf die Instabilität dieser Verbindung unter den Versuchsbedingungen zurückführen.

Experimentelles

Die Belichtungen wurden in Pentan bei Raumtemperatur in einer Pyrexglasapparatur mit einer Lampe HPK-125 W (Philips) durchgeführt.

Darstellung von (1): 0.1 mol 2-Azido-1,1,3-trimethylpropyl-nitrat^[3] ($K_p = 47^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$) und 0.2 mol NaN_3 in 200 ml 90-proz. Äthanol werden 10 Minuten auf 100°C erhitzt. Dann wird mit 2 Liter Wasser versetzt, mit Pentan extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch Destillation ($K_p = 26\text{ bis }27^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$) und Umkristallisieren aus Pentan bei -40°C erhält man (1), $F_p = -10^\circ\text{C}$, mit 20% Ausbeute. NMR^[4] (CDCl_3): $\delta = 1.33\text{ ppm}$; IR (CCl_4): $2085, 1265\text{ cm}^{-1}$; UV (C_6H_{14}): $\lambda_{\text{max}} = 284\text{ nm}$, $\epsilon = 43$.

(2) wurde nach 2 Stunden Belichten gaschromatographisch isoliert; NMR (CDCl_3): $\delta = 3.10$ (3), 1.82 (3), 1.37 (6) ppm; IR (CCl_4): $2090, 1665\text{ cm}^{-1}$.

(3) und (5) wurden an Hand der NMR- und IR-Spektren sowie durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Eingegangen am 21. August 1972 [Z 708]

[1] P. Margaretha, S. Solar u. O. E. Polansky, Angew. Chem. 83, 410 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 412 (1971).

[2] R. A. Abramovitch u. E. P. Kyba, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1537 (1971).

[3] W. S. Trahanovsky u. M. D. Robbins, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5256 (1971).

[4] Alle NMR-Spektren gegen TMS als internen Standard.

Unterdrückung der Hydrolyse von Adenosin-5'-triphosphat durch Bildung eines ternären Metallion-Komplexes^[**]

Von David H. Buisson und Helmut Sigel^[*]

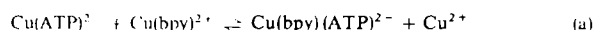
Es ist bekannt, daß Metallionen der 3d-Reihe die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Adenosin-5'-triphosphat (ATP) beträchtlich erhöhen^[1,2]. Das Cu^{2+} -Ion ist einer der wirksamsten Katalysatoren^[1] und bildet mit ATP den – innerhalb der erwähnten Reihe – stabilsten binären Komplex^[3]. Wir haben die Hydrolysetendenz von ATP, das in einem ternären Komplex gebunden ist, untersucht.

Studien an ternären Komplexen zeigten, daß diejenigen besonders stabil sind, die ein aromatisches Amin und einen zweiten Liganden mit O-Donoratomen enthal-

[*] Dr. D. H. Buisson und Doz. Dr. H. Sigel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz), Spitalstrasse 51

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. D. H. B. dankt dem University Grants Committee von Neuseeland und dem Erziehungsdepartement von Basel (Schweiz) für ein Stipendium.

ten^[4,5]. Dies gilt auch für 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -Phosphat-Komplexe^[6], die sogar stabiler sind als die entsprechenden binären Komplexe. Das heißt, Gleichgewicht (a) ist nach rechts verschoben (Gleichgewichtskonstante: $\Delta \log K = \log K_{\text{Cu(bpy)}}^{\text{Cu(bpy)}}(\text{ATP}) - \log K_{\text{Cu(ATP)}}^{\text{Cu(ATP)}} = 6.91 - 6.38 = 0.53$ ^[6]).



Wir haben die Hydrolysegeschwindigkeit von ATP im Cu(bpy)(ATP)^{2-} [wahrscheinliche Struktur vgl. (1)] mit der von Cu(ATP)^{2-} und freiem ATP verglichen.

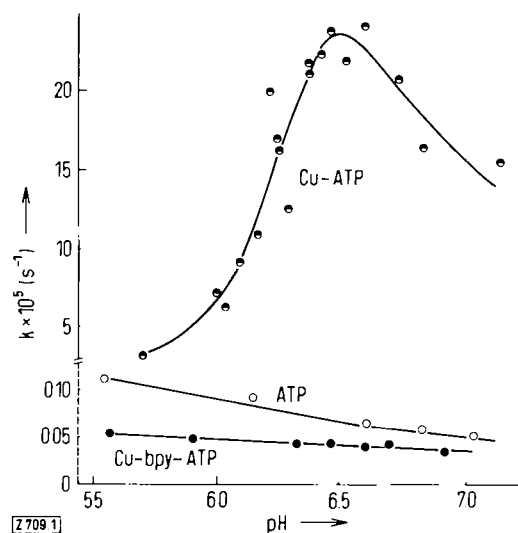
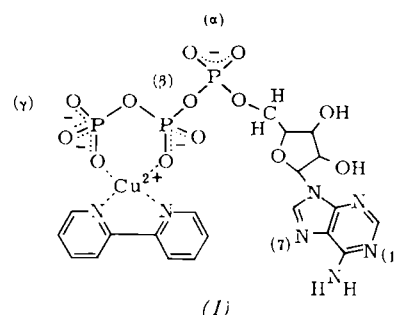


Abb. 1. Hydrolyse von ATP in Abhängigkeit vom pH-Wert, dargestellt als Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung (die zunehmende Phosphatkonzentration wurde mit Molybdänreagens [8] bestimmt). Die Konzentration der Reagentien war je 10^{-3} M . Im dargestellten pH-Bereich ist der Komplex Cu(ATP)^{2-} zu mehr als 93% und der Komplex Cu(bpy)ATP^{2-} zu mehr als 95% ausgebildet. Diese Werte wurden mit den in [6] angegebenen Konstanten berechnet.

In Abbildung 1 ist die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung (k) gegen den pH-Wert aufgetragen. Man sieht, daß die Hydrolyse von ATP im ternären Komplex verglichen mit der im binären Komplex bedeutungslos ist. Selbst freies ATP ist hydrolyseempfindlicher als das im ternären Komplex gebundene. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf biologische Systeme, z.B. den Transport hydrolyseempfindlicher Phosphate, interessant.



Das unterschiedliche Hydrolyse-Verhalten der binären und ternären Komplexe kann wie folgt verstanden werden: Da Cu^{2+} in wäßriger Lösung eine quadratisch-planare Koordinationssphäre bevorzugt, bleiben im Cu(bpy)^{2+} -Kom-

plex für die Bindung von ATP nur zwei Koordinationsstellen, welche durch zwei Phosphatgruppen besetzt werden. Folglich kann sich im $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{ATP})^2-$ -Komplex der Adenteil, d.h. N-7, nicht mehr an der Komplexbildung beteiligen^[6] [vgl. (1)]. Dagegen bildet sich in $\text{Cu}(\text{ATP})^2-$ ein für die Hydrolyse offenbar wesentliches – Makrochelat unter Einschluß der β - und γ -Phosphatgruppen und von N-7^[1, 7].

In anderen Fällen ist $\text{Cu}(\text{bpy})^{2+}$ ein besserer Katalysator als $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$, z.B. bei der Decarboxylierung von Acetondicarboxylat^[9] und bei der Disproportionierung von H_2O_2 ^[10]. Hier koordiniert jedoch das Substrat im binären und ternären Komplex gleich.

Eingegangen am 11. August 1972 [Z. 709]

- [1] P. W. Schneider u. H. Brintzinger, *Helv. Chim. Acta* 47, 1717 (1964).
[2] M. Tetat u. J. M. Lowenstein, *Biochemistry* 2, 350 (1963).
[3] R. Phillips, *Chem. Rev.* 1966, 501.
[4] R. Griesser u. H. Sigel, *Inorg. Chem.* 9, 1238 (1970); 10, 2229 (1971).
[5] H. Sigel u. D. B. McCormick, *Accounts Chem. Res.* 3, 201 (1970).
[6] H. Sigel, K. Becker u. D. B. McCormick, *Biochim. Biophys. Acta* 148, 655 (1967).
[7] M. Cohn u. T. R. Hughes, Jr., *J. Biol. Chem.* 237, 176 (1962).
[8] A. A. Hirata u. D. Appleman, *Analyt. Chem.* 31, 2097 (1959).
[9] R. W. Hay u. K. N. Leong, *Chem. Commun.* 1967, 800; *J. Chem. Soc. A* 1971, 3639.
[10] H. Sigel, C. Flierl u. R. Griesser, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1061 (1969); H. Sigel u. K. Wyss, unveröffentlichte Resultate.

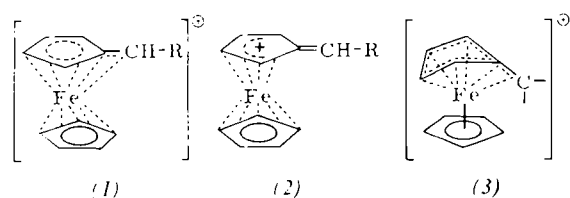
Struktur und Eigenschaften des α,α -Diferrocenylmethylum-Ions

Von S. Lupan, M. Kapon, Michael Cais und Frank H. Herbstein^[*]

Die Ursache der ungewöhnlichen Stabilität von α -Metallo-cenylcarbenium-Ionen ist seit über zehn Jahren Gegenstand heftiger Diskussionen^[1]. Drei Modelle sind zur Erklärung der Stabilität von α -Ferro-cenylcarbenium-Ionen vorgeschlagen worden^[1]:

(a) Wechselwirkung zwischen dem zentralen Metallatom und dem π -Elektronensystem des Fulventails bei gleichzeitiger Verschiebung des Metalls in Richtung auf das exocyclische Kohlenstoffatom (1)^[2, 3];

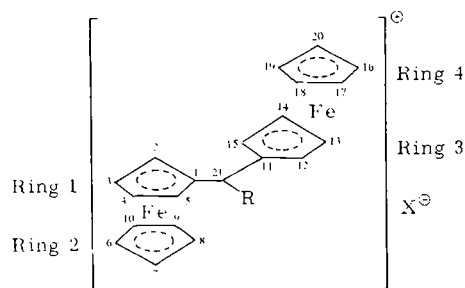
(b) bei schwacher oder fehlender Wechselwirkung zwischen Metall und exocyclischem C-Atom Stabilisierung durch einen entsprechenden Beitrag der Grenzstruktur (2), die durch Schwächung der Bindung zwischen dem Metall und dem C-Atom des Rings entsteht, an dem das exocyclische Kohlenstoffatom sitzt^[4];



[*] S. Lupan, M. Kapon, Prof. Dr. M. Cais und Prof. Dr. F. H. Herbstein
Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
Haifa (Israel)

(c) Verdrehung und Beugung der Bindungen im substituierten Ring, so daß das exocyclische C-Atom in die Nähe zum Metallatom gelangt (3)^[1].

Iterative erweiterte Hückel-Rechnungen^[5] sprechen für eine Struktur, die in einigen Aspekten (3) ähnelt. Ursache für die Schwächung der Bindung zwischen Ring und exocyclischem Kohlenstoffatom soll^[5] die Wechselwirkung zwischen dem gefüllten, nichtbindenden $3d_{z^2}$ -Orbital des Eisens und dem leeren π^* -Orbital des Fulven-Restes sein, durch die die Biegung der in Frage stehenden Bindung erleichtert wird.



| (4) | R | X |
|-----|------------------------|------------------------------------|
| (a) | H | BF_4 |
| (b) | H | PF_6 |
| (c) | H | $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ |
| (d) | D | BF_4 |
| (e) | D | PF_6 |
| (f) | D | $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ |
| (g) | CH_3 | BF_4 |
| (h) | CH_3 | PF_6 |
| (i) | CH_3 | $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ |
| (j) | C_6H_5 | BF_4 |

Da wir über Erfahrungen in der Synthese von α -Ferro-cenylcarbenium-Salzen verfügten^[1, 6], haben wir die Herstellung eines für die Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Derivates unternommen. Unter den synthetisierten Verbindungen (4a) bis (4j)^[7] erwies sich α,α -Diferrocenylmethylum-tetrafluoroborat (4a) als Derivat der Wahl. Es läßt sich aus mehreren Lösungsmitteln, u.a. sogar Methanol, umkristallisieren und bleibt auch bei längerem Liegen an der Luft unverändert.

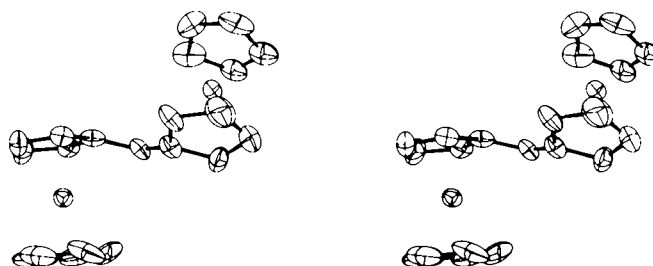


Abb. 1. Struktur des α,α -Diferrocenylmethylum-Ions (stereoskopische Zeichnung: vom Computer mit Hilfe des ORTEP-Programms von C. K. Johnson hergestellt).

Abbildung 1 zeigt die Struktur des α,α -Diferrocenylmethylum-Ions^[8]. Die wichtigsten Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse sind:

1. Das Ion hat transoide Konformation, der Winkel Ringzentrum – Fe – Ringzentrum beträgt 132.9° . Die Konformation ähnelt der des Diferrocenyl-Ketons^[9], das jedoch