

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.

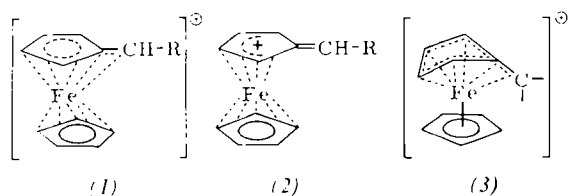
Struktur und Eigenschaften des α,α -Diferrocenylmethylum-Ions

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^[1-3]:

(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];

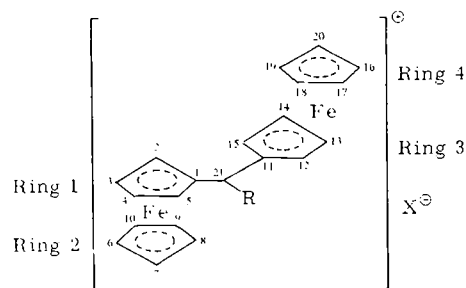
(b) bei schwacher oder fehlender Wechselwirkung zwischen Metall und exocyclischem C-Atom Stabilisierung durch einen entsprechenden Beitrag der Grenzstruktur (2), die durch Schwächung der Bindung zwischen dem Metall und dem C-Atom des Rings entsteht, an dem das exocyclische Kohlenstoffatom sitzt^[4];



[*] 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.

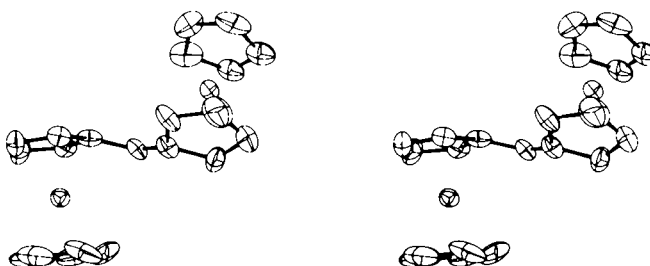


Abb. 1. Struktur des α,α -Diferrocenylmethylum-Ions (stereoskopische Zeichnung: vom Computer mit Hilfe des ORTEP-Programms von C. K. Johnson hergestellt).

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

eine genau zweizählige Symmetrieachse (durch die Carboxylgruppe) hat, während das Carbenium-Ion die Symmetrie C_1 -1 aufweist.

2. Die Ringe in beiden Ferrocenyl-Resten sind eben (maximale Abweichung 0.03 \AA) und liegen nahezu parallel (die Winkel zwischen den Ringpaaren betragen 3.1° und 7.1°). Der mittlere Abstand zwischen den Ringebenen ist 3.31 \AA in beiden Ferrocenyl-Resten (3.32 \AA im Ferrocen); die mittleren C-C-Abstände in den Ringen betragen 1.41 und 1.43 \AA (Bereich: 1.39 bis 1.50) sowie 1.42 und 1.44 \AA (Bereich: 1.34 bis 1.52), die mittleren Fe-C(Ring)-Abstände sind 2.05 und 2.06 \AA (Bereich: 2.02 bis 2.15) und ähneln damit gleichfalls den Werten beim Ferrocen (2.03 bis 2.06). Der mittlere Bindungswinkel in den Ringen liegt bei 108° (Bereich: 102 bis 115°). In einem Ferrocenyl-Rest (in der Strukturformel Ringe 1 und 2) ist die Verdrehung gegenüber einer gestaffelten Konformation 11.1° , während der andere Ferrocenyl-Rest keine Abweichung von der gestaffelten Konformation zeigt.

3. Wie bereits vermutet^[1,5], liegt das exocyclische Kohlenstoffatom nicht in der Ebene der beiden Cyclopentadienyl-Ringe, an die es gebunden ist. Es ist um 19.9° zum Eisenatom der Ringe 1+2 geneigt und weicht um 17.7° vom Eisenatom der Ringe 3+4 fort. Es liegt um 0.5 \AA unterhalb (d.h. in Richtung des Eisenatoms) der Ebene des Ringes 2 und um 0.4 \AA (in gleicher Richtung) unterhalb des Ringes 3. Als Ergebnis befindet es sich näher beim Eisenatom der Ringe 1+2 (Abstand 2.71 \AA) als bei dem der Ringe 3+4 (Abstand 2.85 \AA)^[10]; dennoch sprechen diese Abstände nicht für eine starke direkte Wechselwirkung zwischen einem der Metallatome und dem exocyclischen Kohlenstoffatom. Der Winkel C(1)-C(21)-C(11) mit dem exocyclischen C-Atom im Scheitel ist mit $131(3)^\circ$ deutlich größer als der bei symmetrischer sp^2 -Hybridisierung zu erwartende Wert von 120° . Die Aufweitung dieses Winkels vermindert die sterische Wechselwirkung zwischen H-2 und H-15.

Die besondere Stabilität von α -Ferrocenylcarbenium-Ionen macht sich auch im gelösten Zustand bemerkbar, weshalb wir das ^1H -NMR-Spektrum^[3] von (4a) untersucht haben. Bei 18°C (in CD_2Cl_2) besteht es aus einem scharfen Singulett bei $\delta=4.57$ ppm (Protonen des C_5H_5 -Ringes), einem Triplett bei $\delta=5.00$ ppm (H-2, H-5; H-12, H-15) und einem weiteren Triplett bei $\delta=5.61$ ppm (H-3, H-4; H-13, H-14). Das NMR-Spektrum des deuterierten Derivates (4d) zeigt, daß sich das Signal des Methinprotons (H-21) im Triplett der Protonen H-2 und H-5 verbirgt. Die paarweise magnetische Äquivalenz der Protonen an den substituierten Ringen in (4) (H-2, H-5 und H-3, H-4) steht im Gegensatz zu den unterschiedlichen Verschiebungen aller vier Protonen im Ferrocenyl-phenyl-methylium-Ion^[1b,3,12]. Die in Abbildung 2 wiedergegebenen NMR-Spektren zeigen, daß die Ringe in (4a) um die Bindung zum exocyclischen Kohlenstoffatom hin- und herklappen können. Die Aufspaltung des Signals tritt bei -66°C ein, und die Drehung der Ringe hört offenbar bei -70°C auf. Bei dieser Temperatur liegen die Signale von H-3 und H-4 (ebenso die von H-13 und H-14) bei $\delta=5.55$ bzw. 5.68 ppm ($\Delta\nu=13$ Hz). Das Signal von H-2 und H-5 (H-12 und H-15) verbreitert sich mit sinkender Temperatur, spaltet aber bis -100°C nicht auf^[13].

Das NMR-Spektrum des Phenyl-Derivates (4j) zeigt bei 28°C Absorptionen bei $\delta=5.02$ (H-2, H-5; H-12, H-15) und 5.85 ppm (H-3, H-4; H-13, H-14). Bei -30°C tritt Signalaufspaltung ein, und bei -45°C , wo die Drehung der Ringe offenbar zum Stillstand kommt, enthält das

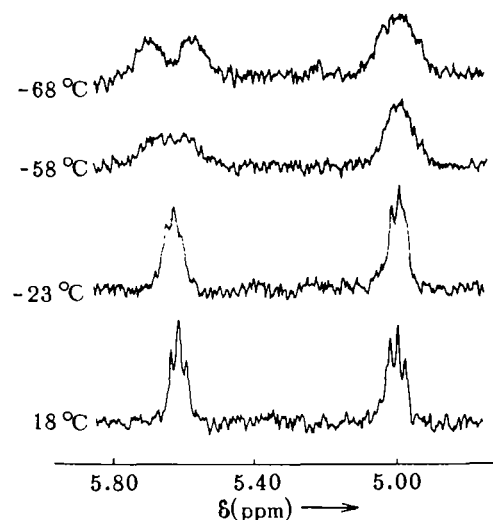


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von (4a) im Bereich von $\delta=4.8$ bis 5.8 ppm (aufgenommen mit einem Bruker-HFX-90-Instrument).

Spektrum Signale für alle vier Protonen bei $\delta=4.44$ (H-2; H-12), 5.53 (H-5; H-15), 5.65 (H-3; H-13) und 5.87 ppm (H-4; H-14)^[14].

Messungen der $\text{Fe-2p}_{3/2}$ -Ionisationsenergie nach dem ESCA-Verfahren^[16] ergaben, daß beide Eisenatome in (4a) die gleiche Ladungsdichte haben.

Die hier beschriebenen Ergebnisse gestatten es, einige Modelle, mit denen versucht wurde, die besondere Stabilität von α -Ferrocenylcarbenium-Ionen zu erklären, als unzutreffend zu eliminieren. Sie geben aber keinen Hinweis auf die Ursache dieser Beständigkeit.

Eingegangen am 16. August 1972 [Z. 710a]

[1] a) M. Cais in E. D. Bergmann u. B. Pullman: Aromaticity, Pseudoaromaticity, Anti-aromaticity, Academic Press, New York 1971, S. 96; b) M. Cais, Organometal. Chem. Rev. 1, 436 (1966).

[2] E. A. Hill u. J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3483 (1959); 83, 3480, 4216 (1961).

[3] M. Cais, J. J. Dannenberg, A. Eisenstadt, M. I. Levenberg u. J. H. Richards, Tetrahedron Lett. 1966, 1965.

[4] J. C. Ware u. T. G. Traylor, Tetrahedron Lett. 1963, 1295; J. Amer. Chem. Soc. 89, 2304 (1967).

[5] R. Gleiter u. R. Seeger, Helv. Chim. Acta 54, 1217 (1971); Angew. Chem. 83, 903 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 830 (1971).

[6] M. Cais u. A. Eisenstadt, J. Org. Chem. 30, 1148 (1965).

[7] Das z.z. (4a) analoge Perchlorat wurde erstmals von C. Jutz, Tetrahedron Lett. 1959, 1, beschrieben.

[8] Kristalle von (4a) sind monoklin, $P2_1/a$, mit $a=15.96$ (2), $b=12.75$ (1), $c=9.36$ (2) \AA , $\beta=90.38(5)^\circ$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (die Zahlen in Klammern bedeuten hier und an anderen Stellen dieser Arbeit die geschätzten Standard-Abweichungen in der am wenigsten bedeutenden Dezimale). Die Intensitäten von 2720 Reflexen (Schichtlinien h0l bis h8l; 228 Reflexe hatten die Intensität Null) wurden gemessen (halbautomatisches Weissenberg-Diffraktometer der Firma Stoe, mit Graphit monochromatisch gemachte Mo-K α -Strahlung). Korrekturen für Geometrie und Absorption wurden angebracht; die mangelhafte Qualität der Kristalle beeinträchtigte die Genauigkeit der Intensitätsmessungen. Die Struktur wurde nach Patterson ermittelt und mit einer Kombination aus Fourier-Methode und Methode der kleinsten Quadrate verfeinert ($R=0.12$). Für alle H-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren berücksichtigt. Für das Tetrafluorborat-Ion ergaben sich zwei Positionen mit Besetzungen von $2/3$ und $1/3$. Bei der Differenz-Synthese wurden im gegenwärtigen Stadium der Berechnungen keine Wasserstoffatome gefunden.

[9] J. Trotter u. A. C. Macdonald, Acta Cryst. 21, 359 (1966).

[10] Unsere Ergebnisse entsprechen denen, die mit dem Bis(tricarboxylcyclobutadienyl-eisen)phenylmethylium-tetrafluorborat erhalten wur-

den [11]. Dieses hat transoide Konformation, und das eine Eisenatom steht dem exocyclischen C-Atom näher (2.85 Å) als das andere (2.94 Å).

[11] R. L. Davis, H. D. Simpson, N. Grice u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6688 (1971).

[12] M. Hisatome u. K. Yamakawa, Tetrahedron 27, 2101 (1971).

[13] Dieser Effekt kann eine oder beide der folgenden Ursachen haben: (a) zufällige Gleichheit (oder Beinahe-Gleichheit) der chemischen Verschiebungen von H-2 und H-5, was $b_{1,2} > \Delta\nu$ ergibt; (b) Überlagerung der Absorption des Methinprotons H-21 mit den Absorptionen von H-2 und H-5.

[14] Eine ungefähre Bestimmung der Drehgeschwindigkeit bei der Aufspaltungstemperatur ergab zusammen mit der Eyring-Gleichung [15] folgende Werte für die freie Enthalpie der Aktivierung: $\Delta G^\ddagger_{\text{act}}$ \approx 11.1 kcal/mol; $\Delta G^\ddagger_{\text{act}}$ \approx 12.7 kcal/mol. Wir danken Dr. H. Gilboi für seine Hilfe bei der Messung der Tieftemperatur-Spektren.

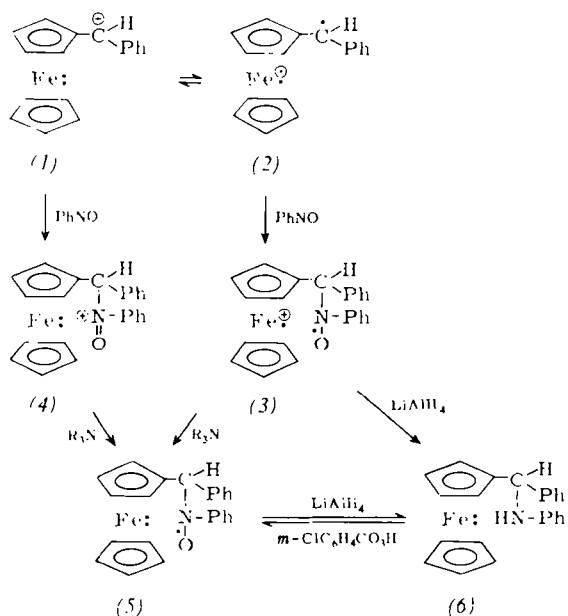
[15] Übersicht: H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).

[16] R. Gleiter, R. Seyger, H. Binder, E. Fluck u. M. Cais, Angew. Chem. 84, 1107 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).

Reaktionen von Ferrocenylmethylum-Ionen mit Nitrosobenzol

Von P. Ashkenazi und Michael Cais^[*]

Das Verhalten von Ferrocenylmethylum-Ionen^[1] bei verschiedenen Reaktionen zeigt, daß sie entweder als diamagnetische Spezies (1) oder als Diradikal-Kationen (2) reagieren können^[2,3]. Wir beschreiben hier die Umsetzung von Ferrocenyl-phenyl-methylum-tetrafluoroborat mit Nitrosobenzol, die Ähnlichkeit mit Spinfang-(spin trapping-)Experimenten^[4] hat und damit die Formulierung (1) \rightleftharpoons (2) zu stützen vermag.



Versetzt man eine Lösung von Ferrocenyl-phenyl-methylum-tetrafluoroborat in Dichlormethan mit Nitrosobenzol, so bildet sich ein Nitroxid-Radikal, das im ESR-Spektrum (Abb. 1a) das typische Triplett zeigt. Ein simuliertes ESR-Spektrum (Abb. 1b) stimmt mit diesem gut überein, wenn man für die Simulation folgende Hyperfeinaufspaltungskonstanten verwendet: $a_N = 10.90$ G, $a_H = 2.70$ G,

[*] P. Ashkenazi und Prof. Dr. M. Cais
Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
Haifa (Israel)

$a_{H(o,p)} = 2.95$ G, $a_{H(m)} = 1.00$ G^[5]. Das Nitroxid ist beständig und verändert sich während der Aufnahme seines ESR-Spektrums nicht. Der Zusatz von Äthyl-diisopropylamin, das keine nucleophilen Reaktionen eingeht^[3,6], zum Gemisch aus Carbenium-Ion und Nitrosobenzol ruft eine Farbänderung von violett nach braun und ein beträchtlich verstärktes Nitroxid-ESR-Signal hervor. Letzteres könnte darauf zurückzuführen sein, daß das Amin das Nitroxid-Kation (3) zur elektrisch neutralen Spezies (5) reduziert und dadurch den linienverbreiternden Effekt eliminiert,

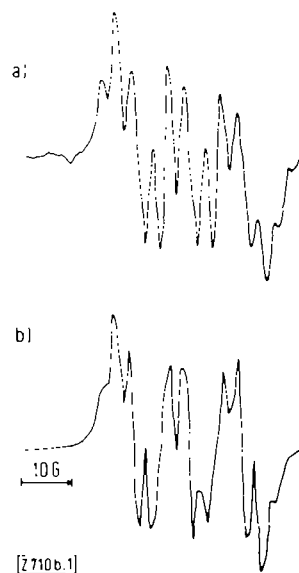


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des Nitroxids (5), aufgenommen mit dem Instrument V4502-10A der Firma Varian. b) Mit Hilfe der im Text genannten Hyperfeinaufspaltungskonstanten simuliertes Spektrum.

den das Ferricenium-Ion auf das ESR-Signal von (5) hat. (Wir haben beobachtet, daß Ferricenium-tetrafluoroborat durch Äthyl-diisopropylamin quantitativ zu Ferrocen reduziert wird.) Möglicherweise entsteht die Signalverstärkung auch dadurch, daß das Amin das diamagnetische Kation (4)^[8] zu (5) reduziert^[7b]. Um zu zeigen, daß die Nitroxide tatsächlich vorhanden sind und die beobachteten Effekte nicht durch metallfreie Artefakte verursacht werden, haben wir das Gemisch mit $LiAlH_4$ zum Amin (6) reduziert, das sich als identisch mit einem authentischen Präparat^[9] erwies. Außerdem ergab die Oxidation des Amins (6) mit 3-Chlorperbenzoesäure^[11] nach dem ESR-Spektrum zu urteilen das gleiche Nitroxid (5) wie unser Spinfang-Experiment.

Analoge Umsetzungen mit zahlreichen anderen organometallischen Kationen^[12] ergaben ähnliche Resultate^[13].

Wir hoffen, daß diese Versuche dazu beitragen, die Ursache der besonderen Stabilität von Ferrocenylmethylum-Ionen zu klären.

Eingegangen am 16. August 1972 [Z. 710b]

- [1] M. Cais in E. D. Bergmann u. B. Pullman: Aromaticity, Pseudoaromaticity, Anti-aromaticity. Academic Press, New York 1971, S. 96; M. Cais, Organometal. Chem. Rev. 1, 436 (1966).
- [2] A. Eisenstadt u. M. Cais, Chem. Commun. 1972, 217.
- [3] P. Ashkenazi, S. Lupan, A. Schwarz u. M. Cais, Tetrahedron Lett. 1969, 817.
- [4] Übersicht: E. G. Janzen, Accounts Chem. Res. 4, 31 (1971).
- [5] Für das Nitroxid $C_6H_5-N(CH<)-O\cdot$ haben S. Terabe u. R. Konaka, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5655 (1969), über ähnliche Hyperfeinaufspaltungskonstanten berichtet: $a_N = 10.75$ G, $a_{H(o,p)} = 2.42$ G, $a_{H(m,p)} = 2.75$ G, $a_{H(m)} = 0.97$ G.