

- [164] H. Stegemeyer, Kontakte (Merck) 1, 3 (1973).
 [165] E. Sackmann u. J. Voss, Chem. Phys. Lett. 14, 528 (1972).
 [166] F. D. Saeva, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5135 (1972).
 [167] W. Maier u. G. Englert, Z. Elektrochem. 64, 689 (1960).
 [168] G. P. Ceasar, R. A. Levenson u. H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 91, 772 (1969).
 [169] B. Schrader u. E. H. Korte, Angew. Chem. 84, 218 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 226 (1972).
 [170] P. Diehl u. C. L. Khetrapal: NMR Basic Principles and Progress. Bd. 1. Springer, Berlin 1969; P. Diehl u. P. M. Henrichs, Nucl. Magn. Resonance 1, 321 (1972).
 [171] D. Klöpper u. P. Volkmer, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 251, 41 (1972).
 [172] S. Meiboom, Science 162, 3860, 1337 (1968).
 [173] R. Price u. C. Schumann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 291 (1972).
 [174] G. R. Luckhurst, R. I. C. Rev. 3, 61 (1970).
 [175] G. R. Luckhurst, Usp. Khim. 40, 572 (1971).
 [176] K. Möbius, H. Hausteiu u. M. Plato, Z. Naturforsch. 23a, 1626 (1968).
 [177] G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 61 (1971).
 [178] J. P. Fackler u. J. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5787 (1970).
 [179] P. D. Francis u. G. R. Luckhurst, Chem. Phys. Lett. 3, 213 (1969).
 [180] G. C. Fryburg, E. Gelerinter u. D. L. Fishel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 39 (1972).
 [181] H. R. Falle et al., Mol. Phys. 11, 49 (1966); H. R. Falle u. G. R. Luckhurst, J. Magn. Resonance 3, 161 (1970).
 [182] K. P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius u. H. Hausteiu, Chem. Phys. Lett. 12, 399 (1971); K. P. Dinse et al., ibid. 14, 196 (1972).
 [183] D. L. Uhrich et al., Phys. Rev. Lett. 24, 355 (1970).
 [184] J. Kaplan u. M. Glasser, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 103 (1970).
 [185] J. M. Wilson u. D. L. Uhrich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 85 (1971).
 [186] M. J. Potassek et al., Chem. Phys. Lett. 15, 55 (1972).
 [187] R. E. Detjen, D. L. Uhrich u. C. F. Sheley, Phys. Lett. A 42, 522 (1973).
 [188] J. L. Ferguson, DOS 2250833 (1973).

ZUSCHRIFTEN

Tetrajodsilan-bis[tricarbylonisen(0)]^[**]

Von Günter Schmid^[*] und Hans-Peter Kempny

Neutrale Elementhalogenide besitzen in ihren Halogenatomen potentielle Komplexliganden. Wir beschreiben das erste Beispiel der Koordination solcher „Lewis-Basen“ an Metallatome in Carbonyl-Metall-Verbindungen.

Die Synthese von Tetrajodsilan-bis[tricarbylonisen(0)] (1) bestätigt die Existenzfähigkeit derartiger Komplexe. Bei der Bestrahlung eines Lösungsgemisches von Fe(CO)₅ und SiJ₄, Molverhältnis 5:1, in Pentan mit UV-Licht bildet sich SiJ₄[Fe(CO)₃]₂, das, allerdings in sehr geringer Ausbeute, als leichtflüchtige, rot-schwarze Kristalle isoliert werden kann. Der neue Komplex ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Cyclohexan, Benzol etc. gut löslich. Er zersetzt sich spontan oberhalb 35°C, auch unter Inertgas; Licht und Luft bewirken raschen Zerfall. Unterhalb -15°C ist die bei 20°C/0.1 Torr sublimierbare Verbindung jedoch längere Zeit beständig. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in n-Heptan weist sie als monomer aus (gef. 798, ber. 815.5).

Die wesentlich größere Flüchtigkeit von SiJ₄[Fe(CO)₃]₂ im Vergleich zu SiJ₄ ist wohl mit der Abschirmung der Koordinationssphäre des tetraedrischen SiJ₄-Moleküls durch die Fe(CO)₃-Fragmente zu erklären, da hierdurch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen J- und Si-Atomen im Kristallgitter verhindert werden.

Das IR-Spektrum von (1) zeigt vier CO-Valenzschwingungen bei 2076, 2045, 2010 und 2002 cm⁻¹, von denen zwei aus der Aufspaltung der längstwelligsten Bande resultieren. Den Auswahlregeln für die Symmetrie dieser Schwingungen sollten nur die entkoppelten Fe(CO)₃-Gruppen zugrunde liegen, da eine Kopplung der νCO-Schwingungen über SiJ₄ hinweg auszuschließen ist^[1]. Bei Annahme trigo-

nal-bipyramidaler Umgebung der beiden Eisenatome sollten bei cis-Konfiguration (Abb. 1) sowohl für C_{2v}- als auch für C_s-Symmetrie je drei CO-Valenzschwingungen beobachtet werden^[2]. D_{3h}-Symmetrie mit trans-ständigen J-Liganden ist aus sterischen Gründen auszuschließen; sie erlaubt auch nur eine IR-aktive CO-Valenzschwingung. Die Aufspaltung der längstwelligsten νCO-Schwingung ist vermutlich auf eine geringfügige Symmetrierniedrigung des Fe(CO)₃-Restes zurückzuführen^[3].

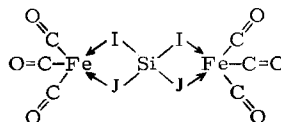


Abb. 1. Strukturvorschlag für SiJ₄[Fe(CO)₃]₂ (1).

Das Vorliegen unveränderten Tetrajodsilans im Komplex läßt sich durch Umsetzung von (1) mit Tributylphosphan oder Pyridin beweisen, wobei SiJ₄·P(C₄H₉)₃ bzw. SiJ₄·4C₅H₅N^[4] erhalten werden.

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 5.36 g (10.0 mmol) SiJ₄ und 9.80 g (50.0 mmol) Fe(CO)₅ in 400 ml Pentan wird unter rigorosem Luftausschluß in einer Zwangsumlaufapparatur mit einer 150W-UV-Lampe 4–5 Std. unter Wasserkühlung bestrahlt. Sie färbt sich dabei unter CO-Entwicklung rasch rotbraun. Aus dem filtrierten Reaktionsgemisch werden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Fe(CO)₅ bei 0–10°C unter vermindertem Druck entfernt. Im Hochvakuum läßt sich aus dem Rückstand ein karminrotes Öl abtrennen, das

[*] Prof. Dr. G. Schmid
 Fachbereich Chemie der Universität
 355 Marburg/Lahn, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] F. A. Cotton, A. Liehr u. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 141 (1956).

[2] J. B. Tripathi u. M. Bigorgne, J. Organometal. Chem. 3, 307 (1967).

[3] W. Hieber u. W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 305, 265 (1960).

[4] U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 277, 73 (1954).

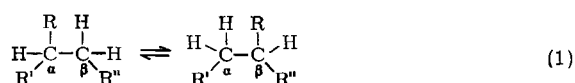
schließlich kristallisiert. Weitere Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum bei Raumtemperatur ergibt 10–20 mg rot-schwarze Kristalle der Zusammensetzung $\text{SiJ}_4[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$.

Eingegangen am 16. Mai 1973 [Z 852]

Stereochemie der coenzym- B_{12} -abhängigen Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion. Untersuchung mit Äthylmalonyl-CoA^[**]

Von János Rétey und Boleslaw Zagalak^[*]

Alle bisher untersuchten coenzym- B_{12} -abhängigen enzymatischen Umlagerungen verlaufen gemäß Gl. (1).

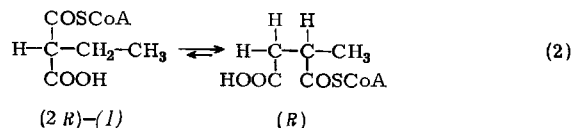


Die an C_α und C_β stattfindende Substitution von R durch H bzw. H durch R wurde in einigen Fällen stereochemisch untersucht, doch konnte immer nur eines der Zentren erfaßt werden. Bei der Glutamat-Mutase-Reaktion ($\text{R} = \text{CHNH}_2\text{—COOH}$, $\text{R}' = \text{COOH}$, $\text{R}'' = \text{H}$)^[1] und bei der Propandiol-Dehydrase-Reaktion ($\text{R} = \text{R}'' = \text{OH}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$)^[2] wurde Inversion, bei der Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion ($\text{R} = \text{COSCoA}$, $\text{R}' = \text{COOH}$, $\text{R}'' = \text{H}$) Retention am untersuchten Zentrum beobachtet^[3].

In Anbetracht der sonstigen Analogien zwischen diesen Reaktionen^[4] war die Verschiedenheit des sterischen Verlaufs bemerkenswert. Ist der Mechanismus der Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion wirklich verschieden von dem der beiden anderen Umlagerungen oder folgt der sterische Verlauf nicht unmittelbar aus dem Mechanismus des Umlagerungsschrittes? Um diese Frage zu beantworten, war es wünschenswert, die sterischen Verhältnisse bei der Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion möglichst an beiden Wanderungstermini aufzuklären. Methylmalonyl-CoA selbst eignet sich nicht für diese Untersuchung. Wir fanden nun, daß auch Äthylmalonyl-CoA von der Mutase aus *Propionibacterium shermanii* umgesetzt wird.

(2RS)-Äthylmalonyl-CoA, hergestellt analog (2RS)-Methylmalonyl-CoA^[5], wurde mit gereinigter Methylmalonyl-CoA-Mutase aus *Propionibacterium shermanii*^[6] umgesetzt. Die Reaktion verlief etwa 1000-mal langsamer als mit dem natürlichen Substrat, wie die gaschromatographische Analyse des in die Dimethylester übergeführten Pro-

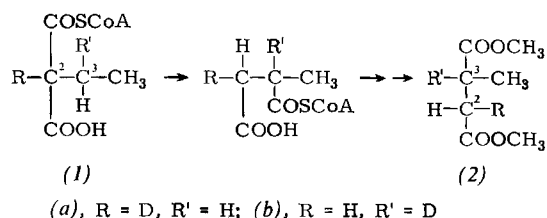
duktgemisches ergab. Gleichzeitige massenspektroskopische Untersuchung zeigte, daß es sich wirklich um ein Gemisch von Äthylmalonsäure- und Methylbernsteinsäure-dimethylestern handelte. Die Hauptmenge des Produktgemisches wurde nach Hydrolyse dünn-schichtchromatographisch getrennt und der Methylbernsteinsäure aufgrund ihres ORD-Spektrums^[7] die (R)-Chiralität zugeordnet. In der wohlbegründeten Annahme, daß das in der Mutase-Reaktion umgesetzte Äthylmalonyl-CoA (1) dieselbe Konfiguration [(2R)] besitzt wie das natürliche Substrat^[3,8], kann man die enzymatische Reaktion mit Gl. (2) beschreiben.



Um weitere Aufschlüsse über den sterischen Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurden spezifisch deuterierte Substrate eingesetzt. Zur Unterscheidung der Methin- und Methylenprotonen im Produkt bot sich die ^1H -NMR-Spektroskopie des Methylbernsteinsäure-dimethylesters an: Seine Methin- und Methylenprotonen erscheinen bei 220 MHz als drei getrennte Multipletts [(CDCl_3) , $\delta = 2.35$ (q), 2.70 (q) und 2.90 (sex)]. Die Zuteilung der Methylenprotonen zu den beiden Quadrupletts bei 2.35 bzw. 2.70 ppm erfolgte mit Hilfe der Spektren von stereospezifisch deuterierten Referenzproben. Behandlung von Methylfumarsäure (Mesaconsäure) bzw. Methylmaleinsäure (Citraconsäure) mit Diimid in Deuteriumoxid gab je eine Probe von racemischer *threo*-[2,3- $^2\text{H}_2$]- bzw. *erythro*-[2,3- $^2\text{H}_2$]-Methylbernsteinsäure, welche anschließend in die Dimethylester übergeführt wurden. Im entsprechenden Bereich des 220-MHz-NMR-Spektrums des *threo*-Dimethylester war nur noch ein Signal bei 2.35 ppm und in demjenigen des *erythro*-Dimethylesters ein Signal bei 2.70 ppm zu beobachten.

Diese Zuordnung der NMR-Signale war Voraussetzung für die Interpretation der folgenden enzymatischen Versuche:

Deuteriertes Äthylmalonyl-CoA (1a) wurde in Deuteriumoxid hergestellt und anschließend im gleichen Lösungsmittel mit einem epimerase-haltigen Methylmalonyl-CoA-Mutase-Präparat aus *Propionibacterium shermanii* umgesetzt. Damit war die Anwesenheit von Deuterium an C-2 sichergestellt. Nach Hydrolyse der Produkte isolierte man Methylbernsteinsäure und Äthylmalonsäure im Verhältnis 11:4, was darauf hinweist, daß die Epimerase auch mit Äthylmalonyl-CoA aktiv ist.



Der Dimethylester der auf diese Weise erhaltenen (R)-Methylbernsteinsäure (2a) (ORD) enthielt 95% monodeuterierte Moleküle (MS). Im 220-MHz-NMR-Spektrum fehlte

[*] Prof. Dr. J. Rétey
Lehrstuhl für Biochemie im Institut
für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee
Priv.-Doz. Dr. B. Zagalak
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 3.635.70) unterstützt. – Wir danken Prof. J. W. Cornforth und Dr. G. Ryback, Milstead Laboratory of Chemical Enzymology, Sittingbourne (England) für die Aufnahme der ORD-Kurven, Dr. J. Völlmin, Kinderspital Zürich, für die gekoppelte gaschromatographisch-massenspektroskopische Analyse, Priv.-Doz. Dr. J. Seibl, Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich für die Massenspektren und Prof. R. Ernst und Herrn A. Frei, Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich, für die Aufnahme der 220-MHz-NMR-Spektren.