

Verknüpfung auslösenden Schritt werden wir in anderem Zusammenhang berichten^[14].

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 2.54 g (0.01 mol) (1) und 8.6 g (0.10 mol) Acrylsäuremethylester in 200 ml Hexan wurde in einer Tauchlampenapparatur (Solidex-Glas, Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W) 4.5 h bei -30°C bestrahlt, wobei 1.02 mol CO pro mol (1) entbunden wurden. Während 2–3 Tagen bei -78°C schied sich (2) als hellgelbe Kristalle ab, die durch inverse Filtration von der Lösung getrennt und anschließend bei -30°C am Ölpumpenvakuum getrocknet wurden^[15]. Ausbeute: 2.72 g (87%).

Eingegangen am 10. Dezember 1973,
ergänzt am 8. Juli 1974 [Z 3]

[1] F.-W. Grevels, D. Schulz u. E. A. Koerner von Gustorf, VII. Int. Conf. Photochem. Jerusalem 1973, Abstr. S. 57; J. Buchkremer, F.-W. Grevels, O. Juenicke, P. Kisch, R. Knoesel, E. A. Koerner von Gustorf u. J. Shields, *ibid.* S. 61; E. A. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, F.-W. Grevels, J. M. Kelly u. R. Knoesel, 164th Nat. Meeting Amer. Chem. Soc., New York 1972, Abstr. Inor 44.

[2] M. Herberhold: Metal π -Complexes, Vol. II/1. Elsevier, Amsterdam 1972. Ein zunächst als Tricarbonylbis(η -tetrafluoräthylen)eisen bezeichneter Komplex erwies sich als 1.1.1.1-Tetracarbonyloctafluorerracyclopentan, möglicherweise tritt der Bis(tetrafluoräthylen)-Komplex als Zwischenprodukt auf. K. F. Watterson u. G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1959, 991; 1960, 1358; R. Fields, M. M. Germain, R. N. Hazeldine u. P. W. Wiggins, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1969.

[3] Ein quadratisch-pyramidalen Komplex mit *trans*-Anordnung der olefinischen Liganden besäße ebenfalls lokale C_{2v} -Symmetrie und ließe ein ähnliches IR-Spektrum erwarten. Für eine solche Abweichung von der trigonal-bipyramidalen Struktur gibt es jedoch bisher in der Reihe der Fe^0 -Komplexe mit ausschließlich einzähnigen Liganden kein Beispiel.

[4] R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 217 (1964); B. F. G. Johnson u. J. A. Segal, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 1312.

[5] Die Röntgen-Strukturanalyse von Carbonylbis(2-5- η -sorbinsäuremethylester)eisen zeigt weitgehende Koplanarität der Ester-Carbonylgruppe und der Dien-Einheit: C. Krüger u. Y. H. Tsay, noch unveröffentlicht.

[6] E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz u. R. Wagner, *Z. Naturforsch. B* 27, 392 (1972).

[7] E. Koerner von Gustorf, O. Juenicke u. O. E. Polansky, *Z. Naturforsch. B* 27, 575 (1972); T. Kruck u. L. Knoll, *Chem. Ber.* 106, 3578 (1973).

[8] Hellgelbe Kristalle, Zers. $120\text{--}125^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 0°C): $\tau = 8.62$ (H^1), 7.34 (H^2), 7.48 (H^3), 6.33 (H^{CH_2}), 2.4–2.7 ppm ($\text{H}^{\text{C}_6\text{H}_5}$); $J_{12} < 1$, $J_{13} = 7$, $J_{23} = 11.4$, $J_{1\text{P}} = 5.4$, $J_{2\text{P}} = 7$, $J_{3\text{P}} = 7.8$ Hz. IR (n-Hexan): Metall-Carbonyl-Bereich: $\nu = 2042.5$, 2035, 1981, 1975, 1945 cm^{-1} ; Ester-Carbonyl-Bereich: $\nu = 1710$ cm^{-1} .

[9] C. Krüger u. Y. H. Tsay, noch unveröffentlicht.

[10] E. H. Schubert u. R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* 5, 1071 (1966); H. Haas u. R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* 47, 2996 (1967); M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 80, 239 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 222 (1968).

[11] E. Koerner von Gustorf, M. K. Das u. F.-W. Grevels, unveröffentlicht; F.-W. Grevels u. E. Koerner von Gustorf, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[12] (5a): blaßgelbe Kristalle, $F_p = 133\text{--}135^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau \approx 6.8\text{--}7.1$ (H^1 , H^6), $8.0\text{--}8.3$ (H^2 , H^3 , H^4 , H^5), 6.60 ppm (H^{CH_2}). IR (n-Hexan): Metall-Carbonyl-Bereich: $\nu = 2115.5$, 2056, 2047, 2034 (Sch), 2029.5 cm^{-1} ; Ester-Carbonyl-Bereich: $\nu = 1714$ cm^{-1} . – (5b): blaßgelbe Kristalle, $F_p = 114\text{--}115^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$: $\tau \approx 7.0\text{--}7.2$ (H^1 , H^6), 7.5–7.8 (H^2 , H^3), 8.4–8.8 (H^4 , H^5), 6.64 ppm (H^{CH_2}). IR: $\nu = 2114.5$, 2062, 2043, 2032; 1718 cm^{-1} . – In den Massenspektren beider Verbindungen sind die Molekül-Ionen ($m/e = 340$) nicht zu erkennen. Man beobachtet jedoch die Bruchstücke $[\text{M} - \text{OCH}_3]$ ($m/e = 309$) und $[\text{M} - \text{CO}]$ ($m/e = 312$) sowie die sukzessive Abspaltung weiterer CO. – Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren haben wir (5a) die *trans*- und (5b) die *cis*-Anordnung der Estergruppen zugeschrieben, da man für die *cis*-Verbindung eine Aufteilung der Methylenprotonen-Signale in zwei Gruppen eher erwarten kann als für die *trans*-Verbindung. Diese Zuordnung wurde inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse von (5a) bestätigt (C. Krüger u. Y. H. Tsay, noch unveröffentlicht).

[13] J. Grandjean, P. Laszlo u. A. Stockis, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1622 (1974); J. Mantzaris u. E. Weissberger, *ibid.* 96, 1873, 1880 (1974).

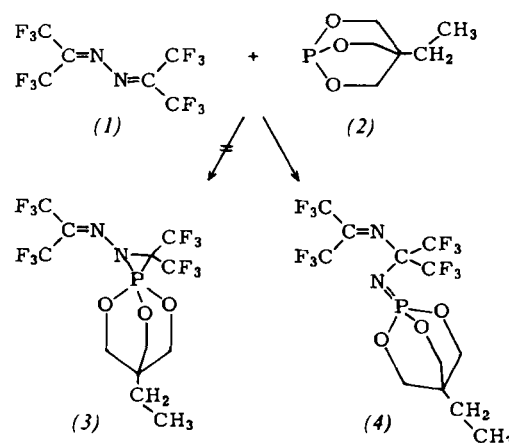
[14] F.-W. Grevels, B. E. Foulger, J. Leitich u. E. Koerner von Gustorf, noch unveröffentlicht.

[15] $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ (312.1); ber. C 42.34, H 3.88, Fe 17.90; gef. C 42.45, H 3.85, Fe 17.90.

Struktur des 1:1-Addukts aus Hexafluoracetonazin und 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan

Von Alfred Gieren, Poojappan Narayanan, Klaus Burger und Willy Thenn^[*]

Kürzlich wurde über die Umsetzung von Hexafluoracetonazin (1) mit Phosphiten und mit Tris(dimethylamino)phosphan berichtet und für die 1:1-Addukte die Struktur von 1,2,3-Aza-phosphiridinen (3) vorgeschlagen^[1]. Eine Röntgen-Strukturanalyse zeigte nun, daß das nach dem gleichen Verfahren gewonnene 1:1-Addukt von (1) und 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan (2)^[2] die Konstitution des 4-Äthyl-1-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]-2,6,7-trioxa-1- λ^5 -phosphabicyclo[2.2.2]octans (4) hat. Demnach sind auch die älteren Verbindungen^[1] keine Azaphosphiridine (3), sondern Iminophosphorane vom Typ (4).



Zur Strukturanalyse wurden aus Hexan erhaltene orthorhombische Einkristalle von (4) verwendet: Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ oder Pnam ; $a = 12.19_8$, $b = 15.34_8$, $c = 10.00_0$ Å; $d_{\text{exp}} = 1.71$, $d_{\text{ber}} = 1.73$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $Z = 4$ (ein bzw. ein halbes Molekül pro asymm. Einheit). Die Entscheidung zwischen $\text{Pna}2_1$ (azentrisch) und Pnam (zentrosymmetrisch) ist schwierig (s. u.), da das Molekül eine Spiegel- oder Pseudospiegelebene besitzt, deren Orientierung mit der kristallographischen Spiegelebene in Pnam zusammenfällt. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung 1696 unabhängige Reflexe bis zu einem Θ -Wert von 65° gemessen. Wegen Zersetzung der Substanz wurden hierzu zwei Kristalle gebraucht. Die Intensität von 868 Reflexen lag unterhalb der Signifikanzgrenze ($I \leq 2\sigma_I$). Dies deutet auf einen ungewöhnlich hohen Temperaturfaktor (Mittelwert über alle Atome 15Å^2) oder eine Fehlordnung der Moleküle im Kristall.

Da die E-Wert-Statistik für eine azentrische Raumgruppe sprach, haben wir zunächst die Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ angenommen. Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT^[3]. Die Lösung mit der besten Konsistenz ergab Phasen für 211 Reflexe. Eine damit berechnete E-Fourier-Synthese zeigte außer dem terminalen Kohlenstoff der C_2H_5 -Gruppe alle Atomlagen (außer H). Dieses C-Atom (Temperaturfaktor 19Å^2) war erst nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren bei $R = 14.0\%$

[*] Dr. A. Gieren und Dipl.-Phys. P. Narayanan
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz
Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. W. Thenn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisierbar. Wegen der durch die Pseudospiegelebene hervorgerufenen starken Parameterkorrelationen traten bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (ORFLS-Programm^[1]) Konvergenzschwierigkeiten auf, die sich bei Verwendung isotroper Temperaturfaktoren zunächst durch alternierende Verfeinerung des Skalierungsfaktors einerseits und der übrigen Parameter andererseits und dann durch Aufspaltung in drei überlappende Teilzyklen beheben ließen. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte wegen der großen Zahl der Parameter in zwei überlappenden Teilzyklen. Hierbei erwies sich eine Shiftbegrenzung (0.6) als zweckmäßig. Der R-Faktor beträgt 9.0% (beobachtete Reflexe).

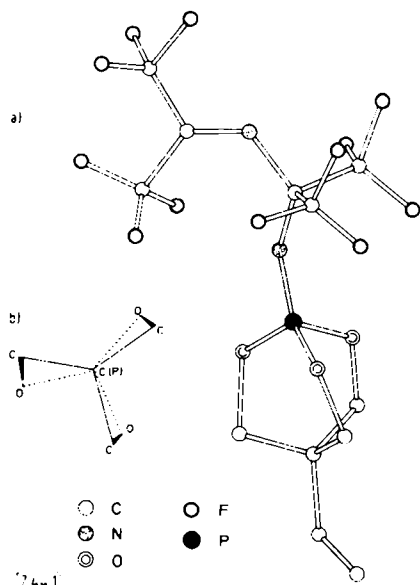


Abb. 1. a) Molekülstruktur von 4-Äthyl-1-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]-2,6,7-trioxa-1λ³-phosphabicyclo[2.2.2]octan (4). b) Konformation des 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan-Systems.

Parallel wurde die Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnam verfeinert. Hier trat bei R = 12.6% Konvergenz ein. Der Hamilton-Test^[5] spricht für eine Relevanz des R-Faktor-Unterschieds bei der Verfeinerung in den beiden alternativen Raumgruppen und somit für Pna2₁. Auch in beiden Raumgruppen berechnete Differenz-Fourier-Synthesen und ein Vergleich der Temperaturfaktoren favorisieren diese Raumgruppe. Abbildung 1a zeigt die Molekülstruktur nach Verfeinerung in Pna2₁. Die Signifikanz der Bindungslängen reicht aus, um zwischen Einfach- und Doppelbindungen unterscheiden zu können, aber die Streuung der Abstände und Winkel erlaubt keine stichhaltige Detaildiskussion, weshalb wir hier auf ihre Angabe verzichten.

Die Bevorzugung der azentrischen Raumgruppe spricht für eine leicht gestaffelte (staggered) Konformation des 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan-Systems (Abb. 1b), die aber auch bei Annahme der zentrosymmetrischen Raumgruppe wahrscheinlicher ist (statistische Lagen?) als eine voll verdeckte (eclipsed) Konformation, welche für das gleiche System in OP(OCH₂)₃CCH₃^[6] publiziert wurde. Beim Bicyclo[2.2.2]octan-System sind im kristallinen Zustand ebenfalls beide Konformationen gefunden worden^[7].

Eingegangen am 20. Februar 1974 [Z 44]

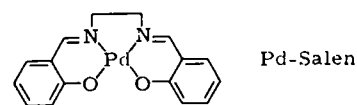
[1] K. Burger, J. Fehn u. W. Thenn, *Angew. Chem.* 85, 542 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 502 (1973).

- [2] K. Burger, W. Thenn, J. Fehn u. A. Gieren, *Chem. Ber.* 107, 1526 (1974).
 [3] W. Hoppe, J. Gaßmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: *Crystallographic Computing*. Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 26.
 [4] J. M. Stewart: X-Ray 67 Program System for X-ray Crystallography. Computer Science Centre, University of Maryland.
 [5] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* 18, 502 (1965).
 [6] D. M. Nimrod, D. R. Fitzwater u. J. G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2780 (1968).
 [7] A. F. Cameron, G. Ferguson u. D. G. Morris, *J. Chem. Soc. B* 1968, 1249; O. Ermer u. J. D. Dunitz, *Chem. Commun.* 1968, 567.

Ein Palladium(II)-Komplex als Hydrogenase-Modell

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Zahlreiche Mikroorganismen aktivieren molekularen Wasserstoff. Die dafür verantwortlichen Enzyme, die Hydrogenasen, enthalten in den meisten Fällen ein Übergangsmetall (Eisen)^[1]. Wir berichten über einen synthetischen Katalysator, [2,2'-Äthylenbis(nitrilomethylidin)diphenolato]palladium(II) (Pd-Salen), der sich in mehrfacher Hinsicht wie eine Hydrogenase verhält.



Pd-Salen fällt aus, wenn man Pd(NO₃)₂·2H₂O mit 2,2'-Äthylenbis(nitrilomethylidin)diphenol (Salen) in Methanol reagieren läßt, und ist nach Waschen mit Methanol analysenrein. Der Katalysator löst sich in Äthanol und den meisten organischen Solventien sehr schlecht, ist aber in DMF oder Pyridin einigermaßen löslich. Diese Lösungen sowie Suspensionen in Äthanol aktivieren molekularen Wasserstoff.

Wir untersuchten die Hydrierung von 1-Hexen in DMF. Die Gleichungen (1) bis (3) beschreiben die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_H von der Konzentration des Pd-Salens [Kat] im Bereich von 3·10⁻³ bis 13·10⁻³ mol/l, von der Konzentration des 1-Hexens [Olefin] im Bereich von 0.03–0.3 mol/l, und vom Wasserstoffdruck P_{H₂} im Bereich von 50–500 Torr:

$$r_H \sim [\text{Kat}]_0 \quad (1)$$

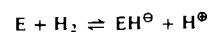
$$1/r_H = a + b/[\text{Olefin}] \quad (2)$$

$$1/r_H = a' + b'/P_{H_2} \quad (3)$$

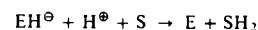
Kleiner und Burris^[2] fanden bei der Hydrierung von Methylviologen^[**] mit hydrogenase-haltigen Extrakten aus *Clostridium pasteurianum* Geschwindigkeitsgesetze des gleichen Typs.

Die Geschwindigkeit der Hydrierung mit Pd-Salen hat ein Maximum in schwach alkalischer Lösung. Tamiya und Miller^[3] beobachteten bei der Hydrogenase eine vergleichbare pH-Abhängigkeit.

In C₂H₅OD katalysiert Pd-Salen die Bildung von HD aus H₂. Die gleiche Reaktion der Hydrogenase wurde als heterolytische Spaltung von H₂ durch das Enzym (E) interpretiert^[1]:



Man nimmt an, daß das Proton von einer nicht-identifizierten „basischen Bindungsstelle“ des Enzyms aufgenommen wird, wo es leicht gegen D⁺ ausgetauscht werden kann, bevor die Rückreaktion stattfindet. Ein Substrat (S) wird hydriert:



[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé
 Monsanto Research S.A.
 CH-8050 Zürich (Schweiz), Eggbühlstraße 36

[**] 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid