

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).

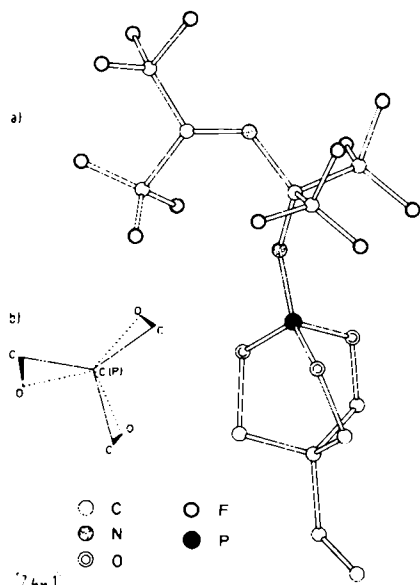


Abb. 1. a) Molekülstruktur von 4-Äthyl-1-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]-2,6,7-trioxa-1λ³-phosphabicyclo[2.2.2]octan (4). b) Konformation des 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan-Systems.

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]

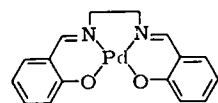
[1] K. Burger, J. Fehn u. W. Thenn, Angew. Chem. 85, 542 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 502 (1973).

- [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

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:

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

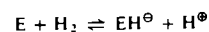
$$1/r_H = a + b/[\text{Olefin}] \quad (2)$$

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

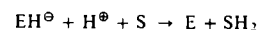
Kleiner und Burris^[2] fanden bei der Hydrierung von Methylviologen^[**] mit hydrogenase-haltigen Extrakten aus *Clostridium pasteurianum* Geschwindigkeitsgesetze des gleichen Typs.

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:



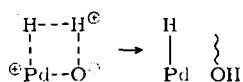
[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé
 Monsanto Research S.A.
 CH-8050 Zürich (Schweiz), Eggbühlstraße 36

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

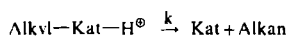
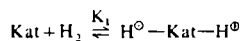
Wir schlagen einen analogen Reaktionsverlauf für den Katalysator Pd-Salen vor. Die „basische Bindungsstelle“ wird im folgenden definiert.

In Pd-Salen ist das Palladium-Ion von den beiden Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen des planaren Chelat-Liganden umgeben. Im festen Zustand wird bei den Molekülen an der Kristalloberfläche eine der axialen Positionen am Pd vom darunter befindlichen Molekül eingenommen (vermutlich Pd—Pd-Wechselwirkung). Ein fünfter Ligand scheint auch in Lösung notwendig zu sein, da Pd-Salen nur in koordinationsfähigen basischen Lösungsmitteln (DMF, Pyridin) katalytisch aktiv ist. Somit steht nur noch eine Koordinationsstelle zur Verfügung. Die Hydrierung erfordert aber mindestens zwei benachbarte Koordinationsstellen – eine für das Wasserstoff-Molekül und eine für das Olefin. Wir müssen demnach annehmen, daß mindestens ein Ligand des Metalls während der Reaktion abgespalten wird.

Der erste Schritt ist vermutlich die Anlagerung des Wasserstoff-Moleküls an die freie Koordinationsstelle. Die anschließende heterolytische Spaltung des H₂-Moleküls dürfte über einen stark polaren Vier-Zentren-Übergangszustand verlaufen: das Proton bildet dann mit einem der Sauerstoff-Anionen des Liganden eine phenolische Hydroxygruppe, die keine Koordinationsstelle mehr beansprucht. Auf dieser Stufe könnte es leicht zu einem H—D-Austausch zwischen der OH-Gruppe und C₂H₅OD kommen.



Die freigewordene äquatoriale Koordinationsstelle kann nun ein Olefin-Molekül aufnehmen, das durch Einschiebung in die Pd—H-Bindung als Alkylgruppe gebunden wird (Alkyl-Kat-H[⊕]). Durch intramolekularen Übergang des Protons der phenolischen OH-Gruppe entsteht das Alkan; anschließend bildet sich Pd-Salen zurück:



Das hieraus folgende Geschwindigkeitsgesetz

$$r_H = \frac{k K_2 K_1 [\text{H}_2] [\text{Olefin}]_0 [\text{Kat}]_0}{1 + K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{H}_2] [\text{Olefin}]_0}$$

ist vollständig im Einklang mit den Ergebnissen der kinetischen Messungen [Gl. (1)–(3)]. Der vorgeschlagene Reaktionsablauf wird ferner durch die Tatsache gestützt, daß Hydrierung und H—D-Austausch mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen (Größenordnung: 10^{−3} mol Substrat l^{−1} s^{−1} bezogen auf 1 mol Pd-Salen bei P_{H₂} = 720 Torr).

Die Diacetyldioxim-Komplexe von Pd und Ni verhalten sich ebenso wie Pd-Salen. Da vergleichbare quadratisch-planare Chelat-Liganden in der Natur relativ häufig sind, nehmen wir an, daß auch übergangsmetallhaltige Enzyme, z.B. gewisse Hydrogenasen und Nitrogenasen, auf ähnliche Weise wirken könnten. Als „basische Bindungsstelle“ fungiert ein Anion des Chelat-Liganden wie S[⊖], O[⊖], COO[⊖] oder N[⊖]. Der katalytische Prozeß wäre demnach durch die aufeinanderfolgende Verfügbarkeit und Nichtverfügbarkeit von Koordinationsstellen charakterisiert.

Eingegangen am 17. Mai 1974 [Z 53]

[1] Siehe z.B. B. R. James: Homogeneous Hydrogenation. Wiley-Interscience, New York 1973.

[2] D. Kleiner u. R. H. Burris, Biochim. Biophys. Acta 212, 417 (1970).

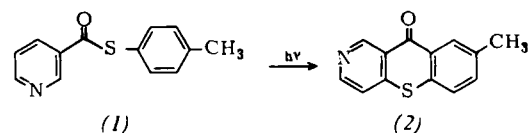
[3] N. Tamiya u. S. L. Miller, J. Biol. Chem. 238, 2194 (1963).

2- und 4-Azathioxanone durch Photoumlagerung von Thionicotinsäure-S-arylestern^{[1][**]}

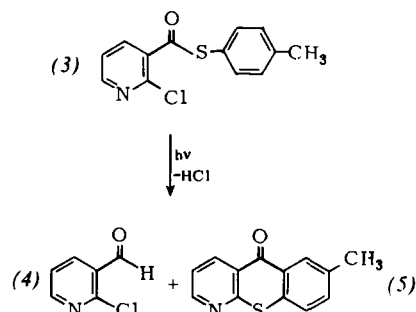
Von Gerd Buchholz, Jürgen Martens und Klaus Praefcke^[*]

S-Arylester aromatischer Thiocarbonsäuren mit −I-Substituenten (z.B. CH₃—SO₂^{−[2]} oder CH₃—SO^{−[3]}) in *o*-Stellung ergeben bei einer „nucleophilen“ Photoumlagerung Thioxanthon^[2,3]. Fehlt der Acceptorsubstituent, so entsteht kein Thioxanthon^[4].

Wir haben nun gefunden, daß sich die für die Photoumlagerung notwendige positive Ladung am *o*-C-Atom auch durch ein N-Atom im Ring induzieren läßt. Die Bestrahlung^[5] von Thionicotinsäure-S-*p*-tolylester (1)^[6] ergibt ein Produktgemisch, aus dem durch Säulenchromatographie nacheinander 25% Di-*p*-tolyl-disulfid, 17% (1) und 44% 7-Methyl-2-azathioxanthon (2)^[7] isoliert werden (Rest: undefiniertes Polymeres).



Bei der Bestrahlung^[5] von (3)^[8,9] entstehen der bisher nicht beschriebene 2-Chlor-3-pyridincarbaldehyd (4)^[9,10] (51%), das zu (2) isomere 7-Methyl-4-azathioxanthon (5)^[11] (27%) und Di-*p*-tolyl-disulfid (21%). Außerdem isoliert man 22% (3).



Beide pharmazeutisch interessanten Azathioxanthon-Systeme sind hiermit erstmalig auf photochemischem Wege erhalten worden. Überraschend ist, daß jeweils nur eines der beiden möglichen Isomeren entsteht.

Eingegangen am 22. Mai 1974 [Z 54]

[*] Dipl.-Chem. G. Buchholz, Dipl.-Chem. J. Martens und Prof. Dr. K. Praefcke
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[**] G. B. dankt der Schering AG, Berlin, für ein Stipendium. J. M. dankt für ein Chemiefonds-Stipendium der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main. – Diese Arbeit wurde von der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Organische Schwefelverbindungen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: G. Höhnle, F. Marschner, K. Praefcke u. P. Weyerstahl, Chem. Ber. 107 (1974), im Druck.

[2] J. Martens u. K. Praefcke, Tetrahedron 30 (1974), im Druck, und neuere Ergebnisse.

[3] J. Martens u. K. Praefcke, unveröffentlichte Ergebnisse.

[4] J. Martens u. K. Praefcke, Chem. Ber. 107 (1974), im Druck.

[5] Ca. 70 h in wasserfreiem Benzol nach Spülen mit Reinststickstoff, stationäre N₂-Atmosphäre, Philips-Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W (Quarzglas) bei 20 °C, 0.01 mol/l. Nach Einengen im Vakuum wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert; Elution mit Benzin (30–70 °C) mit ansteigender Konzentration an Benzol.