

In befriedigender Übereinstimmung mit den röntgenographisch bestimmten Werten lassen sich die Bindungswinkel am Jod aus den Schwingungsspektren berechnen^[8].

Eingegangen am 11. Juni 1974 [Z 99]

CAS-Registry-Nummern:
(HgI₂)₂TiF₆: 38702-77-1.

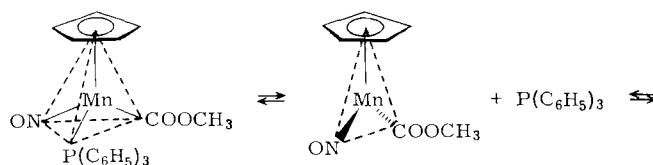
- [1] K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen 1973.
[2] D. Breitingner u. K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 957 (1972).
[3] A. Weiss u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 11b, 604 (1956).
[4] H. Jagodzinski, Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem. 112, 80 (1959).
[5] Herrn Dr. G. Liehr danken wir für die Messungen.
[6] Th. Hahn, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1960, 25.
[7] S. Bhagavantam u. T. Venkatarayudu: Theory of Groups and its Application to Physical Problems. Academic Press, New York 1969, Kap. II.
[8] D. Breitingner u. K. Köhler, noch unveröffentlicht.

Nachweis einer chiralen Zwischenstufe bei der Phosphan-Substitution im Komplex

(+)-C₅H₅Mn(NO)(COC₆H₅)P(C₆H₅)₃^[1]

Von Henri Brunner, Jean Aclasis, Manfred Langer und Wolfgang Steger^[*]

Die Racemisierung von (+)- und (-)-C₅H₅Mn(NO)(COC₆H₅)P(C₆H₅)₃ in Benzol- sowie Tetrahydrofuran-Lösung verläuft nach 1. Ordnung in bezug auf die Komplexkonzentration; sie ist unabhängig von der Konzentration an zugesetztem Triphenylphosphan^[2]. In Gegenwart von deuteriertem Triphenylphosphan wird P(C₆D₅)₃ in den Komplex eingebaut^[3]. Dabei erweisen sich die Geschwindigkeitskonstanten für Racemisierung und Phosphanaustausch als gleich. Diese Befunde sind vereinbar mit dem einfachen dissoziativen Racemisierungsmechanismus (1), dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Spaltung der Mn—P-Bindung ist^[2,3].



Auch der neue Benzoyl-Komplex (+)-C₅H₅Mn(NO)(COC₆H₅)P(C₆H₅)₃ (+)-(1) racemisiert in Lösung nach 1. Ordnung. Im Gegensatz zum Ester (+)-C₅H₅Mn(NO)(COC₆H₅)P(C₆H₅)₃ ist die Racemisierung hier jedoch konzentrationsabhängig; sie verläuft in verdünnten Lösungen geringfügig schneller als in konzentrierten. Ferner wird die Racemisierung von (+)-(1) durch Zusatz von P(C₆H₅)₃ verlangsamt (Tabelle 1). Da sich bei den polarimetrischen Messungen die Phosphankonzentration nicht ändert, kann die zeitliche Drehwertsänderung für jeden Phosphanzusatz nach 1. Ordnung ausgewertet werden.

Eine Deutung dieser Konzentrations- und Triphenylphosphan-Abhängigkeit wird durch Erweiterung des einfachen Dissoziationsmechanismus (1) möglich [vgl. (2)].

Die bei Dissoziation von (+)-(1) (Reaktionsschritt a) entstehende chirale Zwischenstufe (2) kann entweder mit P(C₆H₅)₃ unter Erhaltung der Konfiguration zu (+)-(1) zurückreagieren (Schritt b) oder sich unter Chiralitätsverlust einebnen (Schritt c). Die Begünstigung der Rückreaktion b

gegenüber c erklärt die Verlangsamung der Racemisierung bei höheren Konzentrationen sowie bei Zusatz von P(C₆H₅)₃. Es bleibt zu klären, ob es sich bei (3) um eine Zwischenstufe oder um einen Übergangszustand handelt. Die Annahme der chiralen Zwischenstufen (2) und (2') hingegen wird durch kinetische und stereochemische Argumente gestützt. Ähnliche Zwischenstufen wurden bei der Reaktion von C₅H₅Fe(CO)₂R mit Nucleophilen postuliert^[5].

Aus Schema (2) ergibt sich mit dem Bodensteinschen Stationaritätsprinzip nach Vereinfachung

$$\frac{k_c}{k_b} = \frac{k_{\text{mit}} \cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]}{k_{\text{ohne}} - k_{\text{mit}}}$$

k_b und k_c bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionsschritte b und c in (2) sowie k_{mit} und k_{ohne} die Geschwindigkeitskonstanten für die Racemisierung von (+)-(1) mit und ohne Zusatz von P(C₆H₅)₃. Tabelle 1 zeigt, daß sich für die Konkurrenzkonstante k_c/k_b bei Variation von Komplex- zu Triphenylphosphankonzentration von 1:1 bis 1:20 ein konstanter Wert ergibt. Die beobachtete P(C₆H₅)₃-Abhängigkeit der Racemisierung ist also auch quantitativ mit Schema (2) vereinbar.

In Lösungen von (1) läßt sich der Triphenylphosphan-Ligand gegen Tri-*p*-anisylphosphan austauschen. Aus Vorversuchen geht hervor, daß optisch aktives (4) (τ_{1/2} 337 min, Toluol, 20°C) wesentlich langsamer racemisiert als optisch aktives (1) (τ_{1/2} 50 min, Toluol, 20°C).

Führt man die Racemisierung von (+)-(1) ([α]₄₃₆²⁵ +255°; [α]₄₃₆²⁵ -1680°; 2 mg/ml Toluol) in Toluol bei 20°C in Gegenwart eines fünffachen Überschusses von Tri-*p*-anisylphosphan durch und unterbricht die Reaktion nach 50 min, so erhält man nach Chromatographie an SiO₂ bei -25°C zu etwa gleichen Teilen als erste Zone (Toluol/Äther 10:1) unverändertes (+)-(1) ([α]₄₃₆²⁵ +210°; [α]₄₃₆²⁵ -1620°) und als zweite Zone

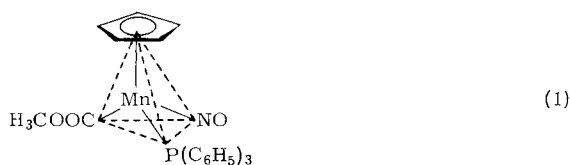


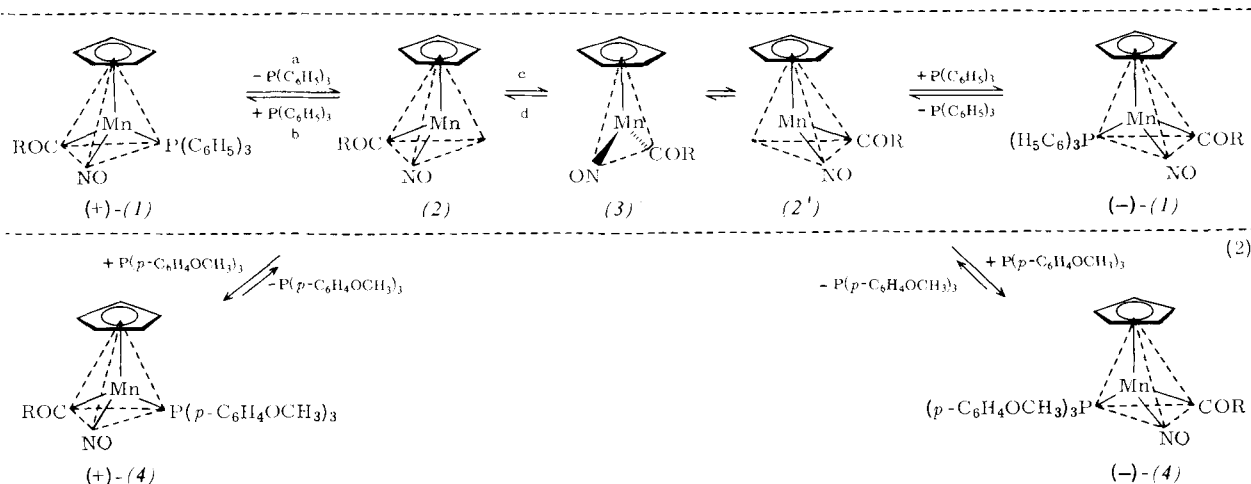
Tabelle 1. Racemisierung von (+)-(1) in Toluol, c=3.86·10⁻³ mol/l. bei 25°C unter Zusatz von P(C₆H₅)₃ im Molverhältnis 1:x.

x	τ _{1/2} [min]	k _{mit} · 10 ⁴ [s ⁻¹]	k _c /k _b · 10 ² [mol/l]
1	22.1	5.23	7.5
2	23.7	4.87	6.0
3	25.2	4.58	5.8
4	26.5	4.36	5.9
5	28.0	4.13	5.8
6	29.0	3.98	6.1
7	30.6	3.78	5.9
8	32.0	3.61	5.9
10	34.5	3.35	6.0
20	45.0	2.57	6.8
0	21.0	k _{ohne} = 5.50 · 10 ⁻⁴ [s ⁻¹]	

(Toluol/Äther 5:1) das optisch aktive Substitutionsprodukt (+)-(4) ([α]₄₃₆²⁵ +130°; [α]₄₃₆²⁵ -815°), dem aufgrund seiner chiroptischen Eigenschaften die gleiche Konfiguration wie (+)-(1) zugeschrieben wird.

Nach Schema (2) ist also die Substitution von Triphenylphosphan durch andere Liganden unter Retention der Konfiguration möglich, obwohl ein dissoziativer Mechanismus vorliegt.

[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. J. Aclasis, Dr. M. Langer und Dipl.-Chem. W. Steger
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31



Auch die Racemisierung der Ester (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(NO)(COOCH_3)P(C_6H_5)_3$ dürfte Mechanismus (2) folgen, wenngleich sich die chiralen Zwischenstufen in diesem Fall wegen der wesentlich größeren Konkurrenzkonstanten nicht nachweisen lassen. Die Bildung einer chiralen Zwischenstufe bei der Dissoziation von (+)-(1) erscheint aufschlußreich im Hinblick auf die Problematik der Stereochemie, Umlagerung und Folgereaktionen photochemisch erzeugter Carbonylmetallfragmente^[4].

Eingegangen am 2. Mai 1974 [Z 97]

CAS-Registry-Nummern:

(+)-(1): 53402-92-9 / (+)-(4): 53352-73-1.

- [1] 28. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 27. Mitteilung: H. Brunner u. H. Ramhold, Z. Naturforsch. 29b, 367 (1974).
 [2] H. Brunner u. H.-D. Schindler, Chem. Ber. 104, 2467 (1971).
 [3] H. Brunner u. H.-D. Schindler, Z. Naturforsch. 26b, 1220 (1971).
 [4] M. Wrighton, Chem. Rev. 74, 401 (1974).
 [5] K. Nicholas, S. Raghu u. M. Rosenblum, J. Organometal. Chem. 78, 133 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die ESR-Spektren zweikerniger Übergangsmetallkomplexe sind Gegenstand einer Übersicht von T. D. Smith und J. R. Pilbrow. Die Theorie der magnetischen Wechselwirkung zwischen Paaren gleicher und verschiedener Ionen mit dem Spin 1/2 wird ausführlich behandelt. Es folgt eine Zusammenstellung interpretierter ESR-Spektren zweikerniger Komplexe mit Cu^{2+} , VO^{2+} und Ti^{3+} als Zentralionen, wobei auch Denaturierungsprodukte in der Natur vorkommender Cu^{2+} -Verbindungen berücksichtigt werden. [The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra. Coord. Chem. Rev. 13, 173-278 (1974); 186 Zitate]

[Rd 741 -H]

Die Biosynthese von Kollagen behandeln E. J. Miller und V. J. Matukas. Man kennt fünf genetisch verschiedene α -Ketten von Kollagen, die zu vier Typen von Trimeren aggregieren. Die Verteilung der Aggregat-Typen ist zum Teil organspezifisch. Die Messenger-RNA für die Synthese der α -Ketten stammt von einem Cistron, die Hydroxylierung von Prolyl- und Lysylresten erfolgt gleichzeitig mit oder unmittelbar nach der Translation. Noch während die Ketten an den Polysomen wachsen, aggregieren sie und bilden Helices, die Glykosylierung zu Prokollagen findet dagegen erst später statt. Prokolla-

gen wird schließlich durch Proteolyse in Kollagen übergeführt. Die Befunde werden in Zusammenhang mit den Vorstellungen über Zellmorphologie, Lokalisation, Transport und Sekretion von Kollagen diskutiert. [Biosynthesis of Collagen. Fed. Proc. 33, 1197-1204 (1974); 97 Zitate]

[Rd 735 -R]

Über die Charakterisierung von Kettenmolekülen durch ihre Dipolmomente berichtet J. E. Mark. Die theoretische Analyse der gemessenen Dipolmomente von beliebig geknäuelten Kettenmolekülen kann Informationen über die Konformationsenergien und die räumlichen Anordnungen solcher Verbindungen ergeben. Beispiele sind „stereochemische Copolymere“, z. B. Polyvinylchlorid und Poly(p-chlorstyrol) sowie „chemische Copolymere“, z. B. Poly(p-chlorstyrol-p-methylstyrol)-Copolymere. [The Use of Dipole Moments to Characterize Configurations of Chain Molecules. Accounts Chem. Res. 7, 218-225 (1974); 63 Zitate]

[Rd 730 -L]

Neuere Ergebnisse bei der Suche nach Spurenelementen in der Nahrung erörtert K. Schwarz. Solche Untersuchungen erfordern sehr effektive Systeme zur Isolierung der Versuchstiere und ihre Ernährung mit hochgereinigten Substanzen. Die schweren Schäden, die bei Selenmangel auftreten, kennt man schon länger. Inzwischen weiß man auch, daß dieses Element im höheren Organismus in Glutathion-Peroxidase und in einem speziellen Cytochrom vorkommt. In geringsten Spuren benötigt der Organismus Zinn und Vanadium; die genaue biochemische Funktion beider Elemente ist noch unbekannt. Dasselbe gilt für Fluor, das über die Antikaries-Wirkung hinaus noch andere, allgemeinere Wirkungen zu haben scheint. Silicium, eines