

nung bei ca. -78°C (Trockeneis/Aceton) und nicht mit inaktiven Enzympräparaten^[6].

Der Nachweis von (2) in zwei coenzym- B_{12} -abhängigen Enzymen stützt unsere Vorstellung, daß (1) enzymatisch durch *Heterolyse* und nicht durch *Homolyse* der $\text{Co}-\text{C}$ -Bindung aktiviert wird und daß das außerordentlich stark nucleophile Co(I) -Derivat des Corrins als katalytisch aktive Spezies fungiert.

Eingegangen am 26. März 1976 [Z 456]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 13870-90-1 / (2): 20535-04-0 / (3): 18534-66-2 / (4): 4754-39-6.

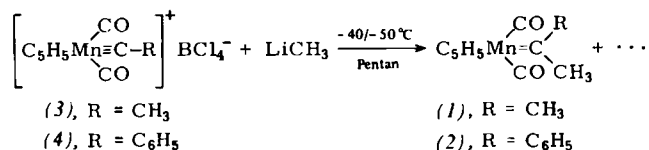
- [1] G. N. Schrauzer u. J. W. Sibert, J. Am. Chem. Soc. 92, 1022 (1970).
- [2] G. N. Schrauzer u. E. A. Stadlbauer, Bioinorg. Chem. 4, 185 (1975).
- [3] Andere Nucleosid-Derivate wurden nicht nachgewiesen, wenn unter Lichtabschluß gearbeitet wurde.
- [4] Dr. J. Verheyden, Syntex S. A., Stanford, Calif. (USA), persönliche Mitteilung.
- [5] G. N. Schrauzer, J. A. Seck, R. J. Holland, T. M. Beckham, E. M. Rubin u. J. W. Sibert, Bioinorg. Chem. 2, 93 (1972).
- [6] Die Versuche wurden in Pyrex-Zentrifugen-Röhrchen (Fassungsvolumen: 15 ml) durchgeführt, die vorher mit Gummi-Serumverschlüssen versehen und 20 min mit reinem Ar durchspült wurden. Sie wurden dann mit Al-Folie umhüllt. Eine Ampulle des käuflichen Enzyms (29 mg, 7.0 Einheiten) wurde in 7.0 ml 0.01 M Kaliumphosphat-Puffer (pH = 7.4) gelöst; die Lösung enthielt 2% (v/v) Propandiol als Substrat. In der Regel wurden 0.9 ml dieser Enzymlösung in die Zentrifugen-Röhrchen injiziert. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 12.6 nmol Coenzym B_{12} in 0.1 ml H_2O eingeleitet. Die ^3H -Aktivität der Coenzymlösung betrug 11.3 nC (25 000 Impulse/min).

Dimethylcarben- und Methylphenylcarbendicarbenyl(η -cyclopentadienyl)mangan^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Roger Lee Clough, Gerhard Besl und Fritz Roland Kreißl^[2]

Die neuen Manganverbindungen (1) und (2) sind die ersten Übergangsmetall-Carben-Komplexe, in denen ein Dialkyl- oder ein Alkylarylcarben als Ligand an einem Metall stabilisiert ist. Diarylcarben-Komplexe des gleichen Systems sind bereits bekannt^[2].

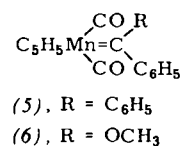
(1) und (2) entstehen bei der Reaktion der kationischen Carbin-Komplexe (3) bzw. (4) mit Methylolithium:



Die roten, kristallinen Produkte sind in organischen Solventen gut löslich. Ihre Zusammensetzung und Struktur geht aus der Elementaranalyse und spektroskopischen Untersuchungen hervor.

Die IR-Spektren (in n-Hexan) zeigen im ν_{CO} -Bereich jeweils zwei intensive Banden. Ihre Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich mit dem analogen Phenylmethoxycarben-Komplex (6)^[3] stützt die Annahme einer stärkeren Rückbindung vom Metall zum Carbenkohlenstoff.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, R. L. Clough, Ph. D., Dipl.-Chem. G. Besl und Dr. F. R. Kreißl
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
 Arcisstraße 21, 8000 München 2



IR: ν_{CO} -Absorption [cm^{-1}].

(1)	(2)	(5) [2]	(6) [3,4]
1974	1980	1977	1960
1910	1918	1919	1897

Im ^1H -NMR-Spektrum von (1) findet man zwei scharfe Linien bei $\delta = 5.07$ (C_5H_5) und 3.02 ppm (CH_3) im Intensitätsverhältnis 5:6 (in $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. $\text{CD}_2\text{HCOCD}_3 = 2.03$ ppm). (2) zeigt bei 7.2 ppm ein Multiplett (C_6H_5) sowie bei 4.75 (C_5H_5) und 3.15 ppm (CH_3) je ein Singulett (Intensität 5:5:3; aufgenommen in CDCl_3 , rel. TMS int.). – Bei ^{13}C -NMR-Messungen erscheint das Signal des Carbenkohlenstoff von (1) und (2) bei deutlich tieferem Feld als das von (6).

^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm], aufgenommen bei -55°C in $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$ ppm.

	$\delta\text{C-Carben}$	δCO	$\delta\text{C}_5\text{H}_5$	$\delta\text{C}_6\text{H}_5$	δCH_3
(1)	372.75	233.36	—	89.99	52.29
(2)	363.69	232.92	167.01 127.31 125.26 118.90	90.63	68.41
(6)	334.76	233.24	156.43 128.06 127.73 123.42	88.36	63.87

In den Massenspektren beobachtet man das Molekül-Ion bei $m/e = 218$ [(1)] bzw. 280 [(2)] und die sukzessive Abspaltung zweier CO-Gruppen, des Carben- und des C_5H_5 -Liganden.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter N_2 auszuführen.

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)methylcarbinmangan-tetrachloroborat (3): In die Lösung von 1.76 g (7.5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}[\text{CH}_3(\text{OCH}_3)]^{[3]}$ in 100 ml Pentan wird bei -40°C unter Rühren BCl_3 eingeleitet. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz in CH_2Cl_2 und überschichtet mit Pentan. Auf diese Weise erhält man nach dem Trocknen analytischreines (3) in Form eines feinkristallinen, gelborangen, thermolabilen Pulvers. Ausbeute: 2.16 g (80.7 %).

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)dimethylcarbenmangan (1): Zur Suspension von 1.94 g (5.45 mmol) (3) in 50 ml Pentan werden bei -40°C 120 mg (5.45 mmol) LiCH_3 , suspendiert in 50 ml Pentan, gegeben. Nach 3 h Rühren bei dieser Temperatur wird die rote Lösung von den festen Komponenten des Reaktionsgemisches abgetrennt, auf 50 ml eingengt und an einer Kieselgel-Säule bei -25°C mit Pentan chromatographiert. Von drei Zonen enthält die mittlere, rote Zone das gewünschte Produkt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Pentan erhält man (1) als dunkelrote Kristalle, die unterhalb Raumtemperatur schmelzen. Ausbeute: 220 mg (18.5 %).

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)methylphenylcarbenmangan (2): Zur Suspension von 3.1 g (7 mmol) (4)^[4] [Darstellung

analog (3)] in 20 ml Pentan werden 10.5 mmol LiCH_3 in 7 ml Ether gegeben. Die Mischung wird 7 h bei -50°C gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan, später mit Pentan/Ether (100:1) bei -40°C chromatographiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan erhält man (2) als rote Kristalle, $\text{Fp} = 35-36^\circ\text{C}$. Ausbeute: 260 mg (14%).

Eingegangen am 20. April 1976 [Z 466]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 59831-13-9 / (2): 59831-14-0 / (3): 59831-16-2 / (4): 59831-18-4
(6): 12245-61-3 / LiCH_3 : 917-54-4 / $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}[\text{CH}_3(\text{OCH}_3)]$:
12244-94-9.

[1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 91. Mitteilung. – 90. Mitteilung: E. O. Fischer u. W. Held, J. Organomet. Chem., im Druck.

[2] W. A. Herrmann, Chem. Ber. 108, 486 (1975).

[3] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[4] E. W. Meineke, Dissertation, Technische Universität, München 1975.

Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Metall-Komplexen mit aromatischen Liganden und 3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonat und ihr ^1H -NMR-spektroskopischer Nachweis^[**]

Von Paul R. Mitchell und Helmut Sigel^[*]

Während für ^1H -NMR-Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln Tetramethylsilan ganz allgemein als Eichsubstanz gebraucht wird, werden in wässrigen Lösungen z. B. Acetonitril, Dioxan und *tert*-Butanol sowie die Tetramethylammonium-, 3-(Trimethylsilyl)propionat- (2) und 3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonat-(DSS)-Ionen (1) verwendet. Es ist bekannt^[1], daß gelöste aromatische Verbindungen, wenn sie in hoher Konzentration vorliegen, mit der Trimethylsilylgruppe hydrophobe Wechselwirkungen eingehen und so das NMR-Spektrum beeinflussen; derartige Konzentrationen sind aber bei NMR-Arbeiten nicht üblich^[2]. Die Bildung von Micellen kann ebenfalls einen Einfluß haben, doch treten diese wiederum nur bei hohen Konzentrationen der Trimethylsilyl-Verbindungen auf^[3], die – nebenbei bemerkt – auch die Oberflächenspannung erniedrigen^[4].

Bei Verwendung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ (1) als Eichsubstanz für NMR-Untersuchungen von Metall-Komplexen beobachteten wir jedoch in Gegenwart von $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ oder $[\text{Zn}(\text{bipy})]^{2+}$ anomale chemische Verschiebungen, die in Anwesenheit von nur einer Komponente, d. h. entweder Zn^{2+} oder 1,10-Phenanthrolin (phen) bzw. 2,2'-Bipyridyl (bipy) nicht auftraten: Die Methylresonanz von (1) wird, bezogen auf diejenige des Tetramethylammonium-Ions^[5], durch $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ ($\approx 0.3 \text{ M}$) um bis zu 0.4 ppm und durch $[\text{Zn}(\text{bipy})]^{2+}$ ($\approx 0.6 \text{ M}$) um bis zu 0.25 ppm verschoben. Viel größere Konzentrationen an Zn^{2+} (2 M) haben hingegen keinen meßbaren Einfluß (vgl. Abb. 1). In gesättigten Lösungen von Phenanthrolin (0.02 M) oder Bipyridyl (0.05 M) ist die Verschiebung viel kleiner (ca. 0.02 ppm), d. h. weniger als ein Drittel dessen, was bei denselben Konzentrationen von $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ oder $[\text{Zn}(\text{bipy})]^{2+}$ beobachtet wird. Auch die Resonanzen der Protonen von $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ werden etwas verschoben (ca. 0.05 ppm): Das NMR-Spektrum von Phenanthrolin hängt also ebenfalls von der Lösungsumgebung ab.

[*] Dr. P. R. Mitchell und Priv.-Doz. Dr. H. Sigel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

3-(Trimethylsilyl)propionat (2) zeigt das gleiche Verhalten, nur sind die Verschiebungen etwas kleiner, d. h. $\approx 0.3 \text{ ppm}$

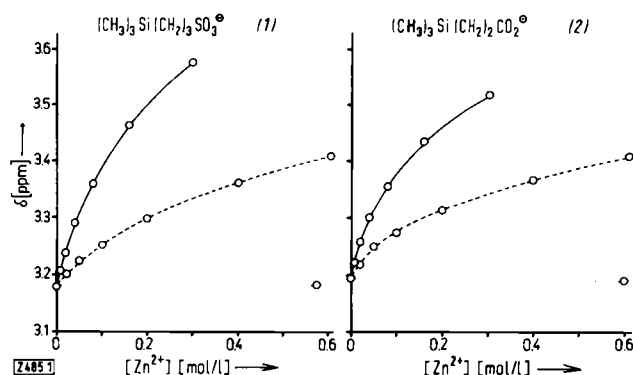


Abb. 1. Verschiebung der Methylresonanz im ^1H -NMR-Spektrum der Trimethylsilyl-Derivate (1) und (2) (je 10^{-2} M) in Gegenwart von Zn^{2+} (.....), $\text{Zn}(\text{bipy})^{2+}$ (----) oder $\text{Zn}(\text{phen})^{2+}$ (—) bei 35°C ($I \leq 0.1$; NaNO_3).

für $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ und $\approx 0.2 \text{ ppm}$ für $[\text{Zn}(\text{bipy})]^{2+}$ (Abb. 1). In Gegenwart von $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ oder $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ werden die Methylresonanzen von (1) beträchtlich verbreitert und auch verschoben, während die gleiche Konzentration an Cu^{2+} allein einen viel kleineren Einfluß hat.

Die Veränderungen der NMR-Spektren können durch die Bildung ternärer Komplexe^[6] aus (1) oder (2) und $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ oder $[\text{Zn}(\text{bipy})]^{2+}$ vollständig erklärt werden. Durch Auftragen der reziproken Verschiebungsdifferenz der Methylresonanz von (2) (Daten von Abb. 1) gegen $1/[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ oder $1/[\text{Zn}(\text{bipy})]^{2+}$ ergibt sich die Stabilitätskonstante $K \approx 10 \text{ l/mol}$. Die allgemein bei Zn^{2+} -Carboxylat-Komplexen gemessenen Konstanten sind etwa ebenso groß^[7]. Die Resultate für (1) weisen auf eine etwas geringere Stabilität hin, was für Sulfonat-Komplexe plausibel ist. Die Beeinflussung der Methylresonanz in (1) oder (2) durch den aromatischen Liganden und umgekehrt zeigt eine hydrophobe Wechselwirkung zwischen diesen beiden Teilen des ternären Komplexes an. Ein Vergleich der Effekte von Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ führt zu demselben Schluß.

Obwohl hydrophobe Wechselwirkungen eine Stabilität erreichen können, die derjenigen der „stacking“-Wechselwirkung zwischen Arenen entspricht^[8], sind sie in ternären Metallionen-Komplexen bisher noch nicht beobachtet worden. Von den erwähnten „stacking“-Wechselwirkungen^[6, 9] weiß man, daß sie die Stabilität ternärer Komplexe beeinflussen können^[9]. Kürzlich wurden auch ionische Wechselwirkungen zwischen den beiden Liganden eines ternären Komplexes beobachtet^[10].

Trimethylsilyl-haltige Eichsubstanzen sollten demnach bei NMR-Studien in Gegenwart von Metallionen-Komplexen nur mit Vorbehalt verwendet werden, da bereits bei kleinen Konzentrationen der Trimethylsilyl-Komponenten (5–10 mM) und den üblichen Metallkomplex-Konzentrationen (50–100 mM) chemische Verschiebungen bis zu 0.2 ppm auftreten können (vgl. Abb. 1).

Eingegangen am 25. Mai 1976 [Z 485]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 59906-89-7 / (2): 59906-90-0 / $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$: 16561-55-0 /
 $[\text{Zn}(\text{bipy})]^{2+}$: 41849-12-1 / Zn^{2+} : 23713-49-7.

[1] E. S. Hand u. T. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 87, 133 (1965).

[2] Hydrophobe Wechselwirkungen mit der *tert*-Butylgruppe von *tert*-Butanol sind ebenfalls möglich: Die Methylresonanz von *tert*-Butanol wird durch gelöste aromatische Substanzen ebenfalls – doch in etwas