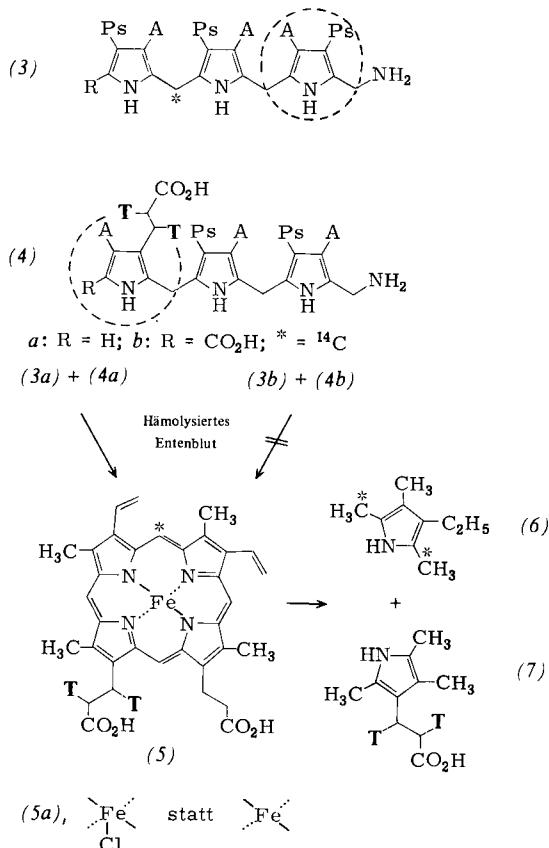


widersprüchlichen Aussagen^[6,8]. Dies kann auf geringe Substanzmengen (nmol), Schwankung der Enzymaktivität in Vergleichsansätzen und Neigung der reaktiven Oligopyrrole zur nichtenzymatischen Kondensation („Chemischer Blindwert“)^[7] zurückgeführt werden. Um derartige Beeinträchtigungen



gen zu vermeiden, wurde die vielstufige Totalsynthese von (3a) und (4a) auf Produktmengen im nmol-Bereich dimensioniert. Damit die beiden Tripyrrole konkurrierend in einem Ansatz an das hämbildende Enzymsystem appliziert werden konnten, waren sie mit verschiedenen Isotopen markiert worden. Eine zuverlässige Bestimmung des „chemischen Blindwertes“^[8] ergab sich durch die Beobachtung, daß die ebenfalls synthetisierten Carboxytripyrrole (3b) und (4b) für das Enzymsystem inert sind, in der chemischen Kondensation jedoch mit den Tripyrrolen (3a) bzw. (4a) übereinstimmen.

In 17 Einzelversuchen wurden Gemische der Tripyrrole (3a) und (4a) sowie der Carboxyderivate (3b) und (4b) in verschiedenen Mengen (0.5–4 mg) während 5 und 24 h bei 32°C mit je 25 ml hämolysiertem Entenblut^[3,9] inkubiert. Das anschließend isolierte Häm (5a) (90–117 mg) wurde bis zur konstanten Radioaktivität gereinigt.

Tabelle 1. Konkurrierende Inkorporation der ¹⁴C- und ³H-markierten Tripyrrole (3a) und (4a) sowie (3b) und (4b) in Häm (5a) während 5 h.

Radioaktivität der Tripyrrole [μCi]	Radioaktivität des Hämins [μCi]	Einbau der Radioaktivität der Tripyrrole in Häm
(3a) ¹⁴ C: 2.37	¹⁴ C: 0.0122	¹⁴ C: 0.51 %
(4a) ³ H: 5.07	³ H: 0.0118	³ H: 0.23 %
(3b) ¹⁴ C: 4.09	¹⁴ C: 0.00034	¹⁴ C: 0.008 %
(4b) ³ H: 23.8	³ H: 0.00191	³ H: 0.008 %

Die Versuchsergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß beide Tripyrrole (3a) und (4a) signifikant – (3a) jedoch 2.2-mal rascher – in Häm umgewandelt werden. Aus den geringen

Einbauwerten der unnatürlichen Carboxytripyrrole (3b) und (4b) geht zuverlässig hervor, daß der „chemische Blindwert“ unter den Versuchsbedingungen vernachlässigt werden kann.

Die konkurrierende Inkorporation von (3a) und (4a) ermöglichte somit den Nachweis, daß das Enzymsystem des Entenblutes neben der bevorzugten Biosynthesevorstufe auch isomere Oligopyrrole verwerten kann. Dies könnte zu einer partiellen Ausbreitung der ¹⁴C- und ³H-Markierung der Tripyrrole (3a) und (4a) im Häm führen. Durch chemischen Abbau des Hämins (5a) vom Biosyntheseversuch ließ sich das bestätigen. So enthielt das nach methylierender Spaltung (HI/CH₂O) gebildete Phylloporphyrin (6) neben ¹⁴C 31 % der ³H-Radioaktivität des Hämins (5a) und die Phylloporphyrinacbonsäure (7) neben ³H 35 % der ¹⁴C-Radioaktivität.

Ähnlich wie in anderen Naturstoffbereichen kann das Enzym demnach zur Häm-Biosynthese nicht nur eine, sondern mehrere isomere Zwischenstufen verwenden, wenn auch verschieden gut. Durch diese Erkenntnis lassen sich scheinbar widersprüchliche Befunde^[6–8] mit anderen Vorstufen zwanglos erklären.

Eingegangen am 23. Juni 1977 [Z 770b]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 63448-77-1 / (3b): 63448-85-1 / (4a): 63448-78-2 / (4b): 63448-86-2 / (5a): 63527-98-0 / (6): 63448-87-3 / (7): 63448-88-4.

- [1] Tetrapyrrol-Biosynthese. 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: B. Franck, G. Fels, G. Ufer, A. Rowold, Angew. Chem. 89, 676 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 9 (1977).
- [2] E. I. B. Dresel, J. E. Falk, Biochem. J. 63, 80 (1956).
- [3] B. Franck, D. Gantz, F.-P. Montforts, F. Schmidtchen, Angew. Chem. 84, 433 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 421 (1972).
- [4] A. R. Battersby, G. L. Hodgson, E. Hunt, E. McDonald, J. Saunders, J. Chem. Soc. Perkin I 1976, 273.
- [5] Ausbleiben der „Pyrrol-Umkehr“ führt zur Bildung von Uroporphyringen I, das nicht in Häm (5) umgewandelt werden kann, und ist Ursache einer angeborenen, tödlichen Blutkrankheit (Erythropoetische Porphyrie).
- [6] B. Frydman, R. B. Frydman, A. Valasinas, E. S. Levy, G. Feinstein, Phil. Trans. R. Soc. London B 273, 137 (1976).
- [7] A. R. Battersby, E. McDonald in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Oxford 1975, S. 61.
- [8] A. R. Battersby, E. McDonald, D. C. Williams, H. K. W. Wurziger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 113.
- [9] S. Granick, J. Biol. Chem. 232, 1101 (1958).

Anomale nucleophile Substitution am (Chlormethyl)silan: 1,2-Hydridverschiebung^[**]

Von Hubert Schmidbaur und Beate Zimmer-Gasser^[*]

(Chlormethyl)silan ist das β -Si-Analogon des Ethylchlorids:



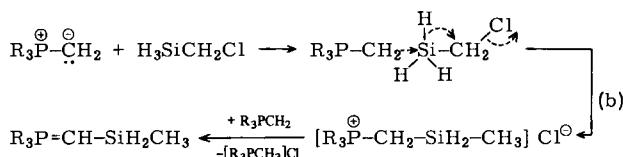
Spektroskopische Untersuchungen^[11] haben für das „Silaethylchlorid“ eine deutlich verringerte C—Cl-Polarität ergeben, so daß Substitutionsreaktionen in manchen Fällen anders verlaufen sollten als bei der „echten“ Alkylverbindung. Während die früher studierten Quaternisierungen von Phosphanen^[2] wegen der geringen Affinität des Phosphors zum Silicium noch keine Anomalien zeigten [Reaktion (a)],

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. B. Zimmer-Gasser
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

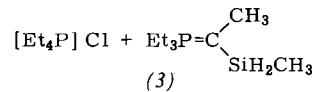
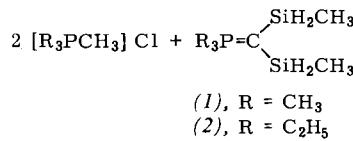
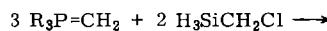
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

wurden jetzt bei Umsetzungen mit Phosphor-Yilden erste Beispiele für den vermuteten Alternativverlauf gefunden [Reaktion (b)].

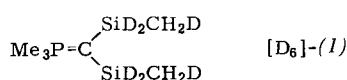
Trialkyl(methylen)phosphorane besitzen – im Gegensatz zu Trialkylphosphanen – in ihren ylidischen Carbanionen ein nucleophiles Zentrum hoher Affinität zum Silicium, das bei der Reaktion mit $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ bevorzugt dieses Atom angreift. Die Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciums auf 5 führt zu einer SiH-Bindungslabilisierung, so daß sich eine Hydridverschiebung auf das benachbarte C-Atom unter Verdrängung des Cl-Atoms anschließen kann.



Das so gebildete [(Methylsilyl)methyl]phosphoniumsalz wird durch Umylidierung mit weiterem Ylid^[3] in das [(Methylsilyl)methylen]phosphoran-Endprodukt umgewandelt. Da dieser Prozeß insgesamt zweimal ablaufen kann (bis zur vollständigen Silylierung der Ylidfunktion), entstehen aus $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $\text{Et}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in fast quantitativen Ausbeuten die Bis(silyl)methylenphosphorane (1) bzw. (2). Mit $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ muß die Reaktion auf der Stufe der Monosilylverbindung (3) stehen bleiben.



Zum Nachweis der 1,2-Hydridverschiebung nach (b) haben wir $\text{D}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ synthetisiert und seine Reaktion mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ untersucht. Die NMR-Analyse des Produkts $[\text{D}_6]-\text{(1)}$ bestätigte die Herkunft eines der SiCH_3 -Wasserstoffatome aus der SiH_3 -Gruppe.



Im Lichte dieser Befunde läßt sich nun eine Reihe von unerklärten früheren Beobachtungen deuten. Dazu gehört die Instabilität oder Nichtexistenz von Silylmethyl-Alkalimetall- und -Grignardverbindungen $\text{H}_3\text{SiCH}_2^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$ sowie von silylierten Yliden $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{PR}_3$ ^[2, 4]. Die Vorhersage, daß Alkylierungen von Silylalkylhalogeniden nicht im herkömmlichen Sinne verlaufen, findet eine experimentelle Stütze in der Umsetzung von $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ mit *n*-Butyllithium, die nicht zum Pentyl-, sondern zum Butyl-methyl-silan führt. Das spricht für den hier vorgeschlagenen Substitutionsmechanismus und zeigt ebenso wie Versuche mit Fluoriden und Alkoholaten als Nucleophil, daß er keineswegs auf ylidische Reaktionspartner beschränkt ist, sondern daß es sich um ein allgemeineres Reaktionsprinzip handelt.

Arbeitsvorschrift

Zu 20 mmol $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$ ^[5] in 20 ml Et_2O tropft man bei -78°C eine Lösung von 20 mmol Ylid in 20 ml Et_2O . Vom sofort ausfallenden Phosphoniumsalz wird abfiltriert, der Ether abgezogen und der Rückstand destilliert. K_p [$^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$]: (1) $30/10^{-1}$ (65/10); (2) $56/10^{-1}$; (3) $79/10^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext.): (1) $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.2, d, 9H, $^2\text{J}_{\text{HCP}}$ 12.75 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.55, t, 6H, $^3\text{J}_{\text{HSiCH}}$ 3.75; δSiH 4.9, dq, 4H, $^3\text{J}_{\text{HSiCP}}$ 12.75. (2) $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.55, t, 6H, $^3\text{J}_{\text{HSiCH}}$ 3.75; δSiH 4.9, dq, 4H, $^3\text{J}_{\text{HSiCP}}$ 11; $A_3\text{B}_2\text{X}$ -Multiplett für PC_2H_5 , 15H. (3) $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.55, t, 3H, $^3\text{J}_{\text{HCSiH}}$ 3.75; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 1.9, d, 3H, $^3\text{J}_{\text{HCCP}}$ 19.8; δSiH 5.0, dq, 2H, $^3\text{J}_{\text{HSiCP}}$ 4.5; $A_3\text{B}_2\text{X}$ -Multiplett für PC_2H_5 , 15H. $[\text{D}_6]-\text{(1)}$ $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.1, d, 9H, $^2\text{J}_{\text{HCP}}$ 12.75; $\delta\text{SiCH}_2\text{D}$ 0.4, tquin, 4H, $^2\text{J}_{\text{HCD}}$ 2.4, $^3\text{J}_{\text{HCSiD}}$ 0.75. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol, H_3PO_4 ext.): (1) δP 5.2, s; $[\text{D}_6]-\text{(1)}$ δP 5.6, s; (2) δP 28.2, s; (3) δP 24.9, s.

Ein eingegangen am 5. Juli 1977 [Z 779a]

CAS-Registry-Nummern:

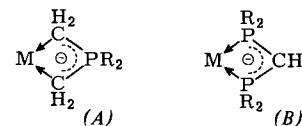
(1): 63528-37-0 / $[\text{D}_6]-\text{(1)}$: 63528-38-1 / (2): 63528-39-2 / (3): 63528-40-5 / $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$: 14580-91-7 / $\text{Et}_3\text{P}=\text{CH}_2$: 17847-84-6 / $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$: 17847-85-7 / $\text{D}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$: 18157-07-8 / $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$: 10112-09-1 / $[\text{Me}_3\text{PCH}_3]\text{Cl}$: 1941-19-1 / $[\text{Et}_3\text{PCH}_3]\text{Cl}$: 63528-41-6 / $[\text{Et}_4\text{P}]\text{Cl}$: 7368-65-2.

- [1] H. Schmidbaur, B. Zimmer-Gasser, F. H. Köhler, W. Buchner, Z. Naturforsch. B32, 481 (1977).
- [2] H. Schmidbaur, W. Malisch, Chem. Ber. 103, 3007 (1970); H. Schmidbaur, B. Zimmer-Gasser, Z. Naturforsch. B32, 603 (1977).
- [3] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
- [4] H. Schmidbaur, W. Wolf, Chem. Ber. 108, 2842 (1975).
- [5] H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. 1957, 1433.

Diphosphinomethanid/Phosphonumbismethyliid: Eine neue Ligandenkombination für Übergangsmetalle^[**]

Von Hubert Schmidbaur und Johann R. Mandl^[*]

Phosphor-Ylide bilden mit fast allen Metallzentren metallacyclische Verbindungen des Typs (A) mit interessanten Eigenschaften^[1]. Hingegen ist über verwandte Diphosphinomethanid-Komplexe des Typs (B) wenig bekannt^[2], und nur in wenigen Fällen ist die Struktur gesichert^[3].



Wir haben jetzt gefunden, daß die Kombination beider Ligandsysteme zu neuartigen Koordinationsverbindungen bemerkenswert hoher Bildungstendenz und thermischer Stabilität führt. Synthesemethoden sowie typische Eigenschaften werden hier an den Beispielen eines einkernigen Palladium(II)- und eines zweikernigen Gold(I)-Komplexes demonstriert.

Durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit lithiertem Bis(diphenylphosphino)methan (1)^[2] in Tetrahydrofuran entsteht orangegelbes, unlösliches Palladium(II)-bis[bis(diphenylphosphino)methanid] (2), das bei der Reaktion mit Diethylmethyl(methylen)phosphoran^[4] unter Verdrängung von Bis(diphenylphosphino)methan den Ylid/Phosphinomethanid-Komplex (3) ergibt.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. J. R. Mandl
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

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