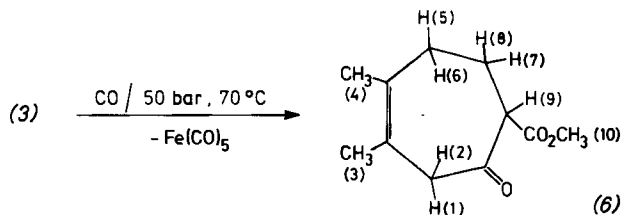


Die Ablösung der C₆-Kette in (3) vom Metall gelingt unter anderem mit CO. Unter CO-Insertion erhält man neben anderen Produkten das Cycloheptenon-Derivat (6)^[6]. Das dabei gebildete Fe(CO)₅ könnte wieder für die Synthese von (3) verwendet werden, so daß (6) letztlich aus (1), (2) und



CO aufgebaut wird. Möglicherweise läßt sich diese Reaktionsfolge zur Synthese substituierter Cycloheptenone präparativ nutzen^[7].

Arbeitsvorschrift

2.54 g (0.01 mol) (4)^[8] und 4.10 g (0.05 mol) (1) werden in 130 cm³ Diethylether unter Durchleiten von Ar 2.5 h bei -40 °C belichtet (Tauchlampenapparat aus Solidexglas, Hg-Brenner Philips HPK 125 W). Die Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Silicagel bei -40 °C chromatographiert. Dien-Fe(CO)₃ und (4) werden mit Pentan eluiert, danach (5) mit Pentan/Diethylether (4 + 1). Das ölige Rohprodukt bildet nach Lösen in 5 cm³ Hexan bei -78 °C gelbe Kristalle (0.75 g, 27%), Fp = 24–25 °C.

Eingegangen am 13. Mai 1980 [Z 745]

- [1] a) F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 118, 79 (1976); b) M. Bottrill, R. Davies, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, B. Lewis, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1252.
 [2] O. Jaenicke, R. C. Kerber, P. Kirsch, E. A. Koerner von Gustorf, R. Rumin, J. Organomet. Chem. 187, 361 (1980).
 [3] G. Ellerhorst, W. Gerhartz, F.-W. Grevels, Inorg. Chem. 19, 67 (1980).
 [4] a) P. Reeves, J. Henery, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 91, 5888 (1969); b) J. W. Faller, Adv. Organomet. Chem. 16, 211 (1977).
 [5] F.-W. Grevels, noch unveröffentlicht.
 [6] (6), Fp = 50 °C; ¹H-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 2.96, 2.82 (1-H, 2-H, J_{1,2} = 15.5 Hz), 1.37, 1.39 (3-H, 4-H), 1.82, 1.80 (5-H, 6-H, m), 1.64, 2.20 (7-H, 8-H, m), 3.30 (9-H, J_{7,9} ≈ J_{8,9} ≈ 7 Hz), 3.32 (10-H); ¹³C-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 202.6, 170.2, 132.1, 123.4, 58.2 (d, J = 129 Hz), 51.5 (q, J = 147 Hz), 49.1 (t, J = 128 Hz), 32.0 (t, J = 126 Hz), 27.7 (t, J = 132 Hz), 20.3 (q, J = 126 Hz), 20.1 (q, J = 125 Hz); IR (n-Hexan): ν(CO) = 1753, 1717.5 cm⁻¹; MS: m/e = 196 (M⁺), 165, 164, 149, 136, 122, 109, 93, 82, 67 (100%), 55, 41 etc.
 [7] Siehe z. B. R. Noyori, Acc. Chem. Res. 12, 61 (1979) (Siebenringssynthese mit Fe₂(CO)₉ aus α,α'-Dibromketonen und 1,3-Dienen).
 [8] E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Murdoch, Helv. Chim. Acta 46, 288 (1963).

Axial unsymmetrische Osmium(II)-porphyrine mit Schwefel- und Stickstoff-Donoren als Cytochrom-c-Modelle^[**]

Von Johann Walter Buchler und Wolfgang Kokisch^[*]

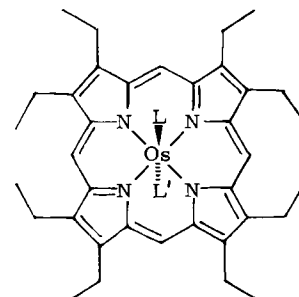
Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

Reduziertes Cytochrom c ist ein elektronenübertragendes Häm-Protein, in dem das Fe^{II}-Ion axial unsymmetrisch mit

[*] Prof. Dr. J. W. Buchler, Dr. W. Kokisch
Fachbereich Anorganische Chemie und Kernchemie
der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt (Korrespondenzadresse)
und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-5100 Aachen

[**] Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: J. W. Buchler, K.-L. Lay, H. Stoppa, Z. Naturforsch. B 35, 433 (1980).

je einem aus der Proteinkette stammenden Schwefel- bzw. Stickstoff-Donor (Methionin 80 bzw. Histidin 18) besetzt ist^[1]. Am proteinfreien Fe^{II}-Porphyrin ist die zentrale N—Fe—S-Einheit nur herstellbar, wenn wie im „tail-Porphyrin“ von Reed et al.^[2] mindestens einer der Donoren über eine Seitenkette kovalent mit der Porphyrin-Peripherie verbunden ist; anderenfalls isoliert man wegen der kinetischen Labilität der Häme nur die axial symmetrischen Komplexe mit zwei Stickstoff- oder zwei Schwefeldonoren (Hämochrome). Im Cytochrom c ist die N—Fe—S-Einheit durch einen doppelten Chelateffekt stabilisiert. Die inhärent festere Ligand-Osmium-Bindung ermöglichte uns jetzt die Synthese der axial unsymmetrischen Bisligand-osmium(II)-porphyrine (1) und (2) („Osmochrome“), die ohne jeden Chelateffekt beständig sind.

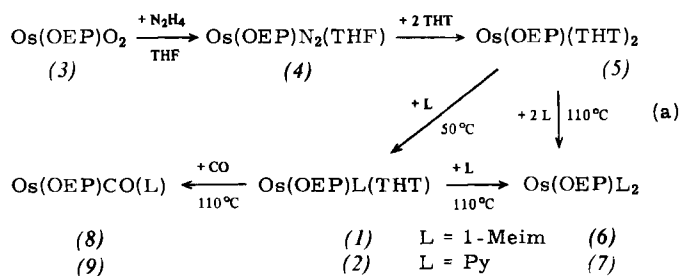


Os(OEP)LL' (1) - (12)

Nr.	L	L' [a]	Nr.	L	L' [a]
(1)	1-Meim	THT	(7)	Py	Py
(2)	Py	THT	(8)	1-Meim	CO
(3)	O	O	(9)	Py	CO
(4)	N ₂	THF	(10)	1-Meim	P(OMe) ₃
(5)	THT	THT	(11)	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃
(6)	1-Meim	1-Meim	(12)	CO	THT

[a] Abkürzungen: 1-Meim = 1-Methylimidazol, Py = Pyridin, THF = Tetrahydrofuran; THT = Tetrahydrothiophen, OEP = Octaethylporphyrin.

Nach den Reaktionen in (a) bereitet man ausgehend vom Dioxosmium(vI)-porphyrin (3) in situ den Distickstoffkomplex (4)^[3] und setzt diesen zum Bis(tetrahydrothiophen)komplex (5) um. Durch Erwärmen von (5) mit überschüssigem 1-Methylimidazol bzw. Pyridin auf 50 °C bildet sich unter Verdrängung nur eines Tetrahydrothiophen-Liganden glatt das unsymmetrische Osmochrome (1) bzw. (2)^[4]. (1) und (2) sind in aprotischen Lösungsmitteln luftbeständig. In Methanol findet rasch die kürzlich für (6) und (7) beschriebene säureinduzierte Autoxidation zu Osmium(III)-Salzen („Osmichrom-Salzen“) statt^[5a].



Die genannten N-Donoren ersetzen oberhalb 100 °C auch den zweiten S-Donor und geben die symmetrischen Osmochrome (6) bzw. (7)^[5], die bei diesen Temperaturen auch aus (5) direkt entstehen. Der umgekehrte Weg, etwa die Umwandlung von (6) in (1) oder (5), kann nicht besritten wer-

den. Offenbar steigt die Stabilität in der Reihe (5) < (1) < (6).

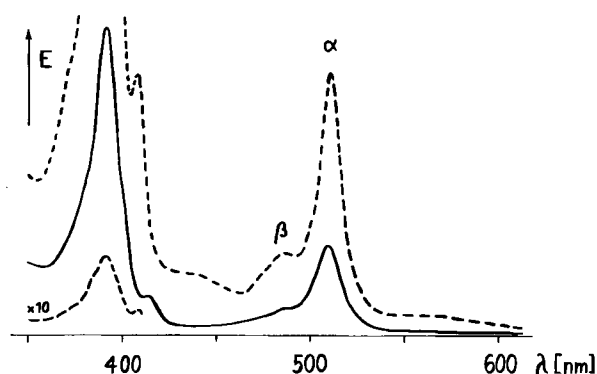


Abb. 1. Elektronenanregungsspektren der unsymmetrischen Osmochrome (1) (durchgezogen) und (2) (gestrichelt). Zahlenwerte: λ_{\max} (lg ϵ): (1) 509 (4.37), 486 (3.83), 412 (4.01), 392 (4.90) nm; (2) 511 (4.58), 486 (4.08), 408 (4.57), 391 (5.06) nm. Unicam SP 1750, Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

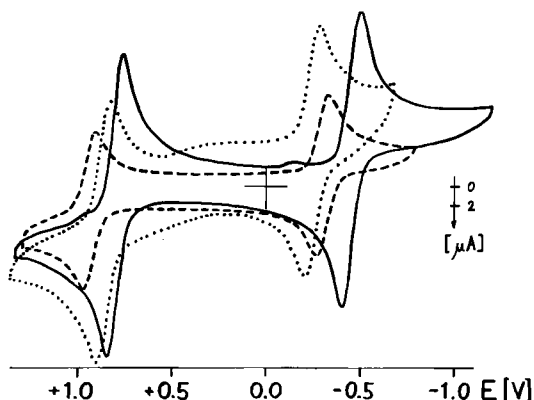
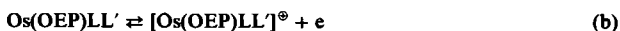


Abb. 2. Cyclische Voltammogramme der unsymmetrischen Osmochrome (1) (durchgezogen), (2) (gestrichelt) und (10) (punktiert). Potentiostat von Princeton Applied Research, Spannungsvorschub 0.1 Vs^{-1} , $\text{NaCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektrode, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$. Die Prozesse rechts unterhalb 0 V sind die $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ -Stufen, die links oberhalb 0.5 V liegenden die $\text{Os}^{\text{III}}/\text{Os}^{\text{IV}}$ -Stufen.

Abbildung 1 zeigt die Elektronenanregungsspektren von (1) und (2) und Abbildung 2 die cyclischen Voltammogramme der 1-Methylimidazolkomplexe (1), (6) und (10)^[6a]. Die Halbstufenpotentiale des $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ -Übergangs liegen für die Systeme mit $\text{L} \neq \text{L}'$ zwischen denen der Spezies mit $\text{L} = \text{L}'$; (5), -0.26 V ; (1), -0.45 V ; (6), -0.63 V ; (2), -0.30 V ; (7), -0.37 V . Die Voltammogramme zeigen, daß die Gemischtligand-Osmochrome (1) und (2) wie die Cytochrome und die symmetrischen Osmochrome^[5a] als reversible Eielektronen-Redoxsysteme gemäß Gl. (b) anzusehen sind; auch die Osmichrom-Kationen sind mithin inert gegen Substitution.



Wie Cytochrom c sind (1) und (2) bei Raumtemperatur gegen Kohlenmonoxid beständig. Bei 110°C wird nach (a) in 8 h der Schwefeldonor in (1) unvollständig, in (2) vollständig durch CO unter Bildung von (8) bzw. (9)^[6b] verdrängt. Somit ist (1) das stabilere System. Dies zeigt sich auch in den Massenspektren. Während (1) bei 165°C und 200°C unzersetzt verdampft und das intakte Molekül-Ion liefert, wird das Molekül-Ion von (2) nur bei 170°C beobachtet; bei 200°C erscheinen neben Ionen, die von einer Zersetzung des Schwefeldonors herrühren, nur die Molekül- und Fragment-Ionen von (7), das durch Pyridinübertragung entstanden sein muß. Das ziemlich labile (5) liefert selbst bei 180°C kein Molekül-Ion.

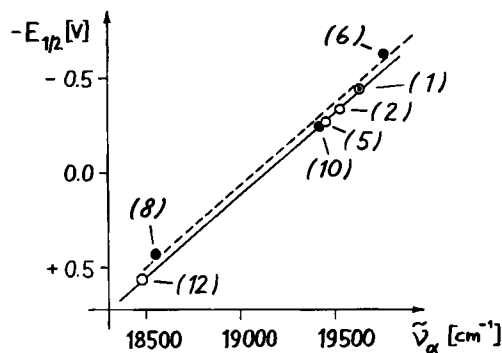


Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem Halbstufenpotential des $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ -Schritts ($E_{1/2}$) und der Wellenzahl des längstwelligen Absorptionsmaximums (α -Bande, ν_{\max}) der Osmochrome $\text{Os}(\text{OEP})(1\text{-Meim})\text{L}'$ [(1), (6), (8), (10), gestrichelt] und $\text{Os}(\text{OEP})\text{L}(\text{THT})$ [(1), (2), (5), (12), durchgezogen].

Sowohl für die Tetrahydrothiophen-Derivate (1), (2), (5) und (12)^[5b] als auch für die 1-Methylimidazol-Derivate (6), (1), (10) und (8)^[5b] gelten die in Abbildung 3 dargestellten linearen Beziehungen zwischen Wellenzahl der α -Bande des Absorptionsspektrums und der $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ -Redoxpotentiale („Bathochromie-Regel“^[5b, 6b, c]). Dem Tetrahydrothiophen-Liganden ist daher ein bestimmtes π -Acceptor-Vermögen zuzuschreiben. Zusammen mit dem π -Donor-Vermögen des Imidazolsystems^[5b] ergibt sich für (1) eine „push-pull“-Stabilisierung, die die größere chemische Resistenz von (1) gegenüber (2) erklärt. Hinsichtlich dieser Beständigkeit der *trans*-Anordnung eines Thioether- und eines Imidazol-Donors hat die Natur im Cytochrom c eine gute Wahl getroffen.

Ein weiteres Detail der Cytochrom-Modelle wird vom Osmochrom-System reproduziert, nämlich der Unterschied $\Delta E = E_1 - E_2$ der Metall-Redoxpotentiale E_1 in entsprechenden symmetrischen Bis(imidazol)- und E_2 in unsymmetrischen Thioether/Imidazol-Systemen. Er beträgt für das aus Cytochrom c durch partielle Hydrolyse erhältliche Häm-Octapeptid $\Delta E = -160 \text{ mV}^{[7]}$, für das „tail-Porphyrin“ $\Delta E = -167 \text{ mV}^{[2]}$, für Mesohäm mit kovalent gebundenen N/N- oder S/N-Donoren $\Delta E = -147 \text{ mV}^{[8a]}$ und für die Osmochrome (6) und (1) $\Delta E = -180 \text{ mV}^{[8b]}$. Beim Vergleich der Cytochrome b, und c findet man $\Delta E = -235 \text{ mV}^{[9]}$. Dieser größere Wert dürfte auf spezielle Protein-Effekte zurückzuführen sein.

Arbeitsvorschrift

Eine unter Argon bereitete Lösung von 64 mg (0.07 mmol) (5)^[10] in 11 cm^3 THF/1-Methylimidazol (1:10) wird 2 h auf 50°C erwärmt und dann im Argonstrom weitgehend eingengt. Die verbleibende Lösung wird bis zur Kristallisation unter Argon stehengelassen. Die abgeschiedenen, analysenreinen schwarzen Nadeln von (1) (51 mg, 64%) werden abgenutscht, mit luftfreiem Methanol/Wasser (4:1) gewaschen und bei $40^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$ getrocknet.

Eingegangen am 27. August 1980 [Z 747]

- [1] S. Ferguson-Miller, D. L. Brautigan, E. Margoliash in D. Dolphin: The Porphyrins, Vol. 7, Academic Press, New York 1979, S. 149f.; R. Timkovich, ibid. S. 241f.
- [2] T. Mashiko, J.-C. Marchon, D. T. Musser, C. A. Reed, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc. 101, 3653 (1979).
- [3] J. W. Buchler, P. D. Smith, Angew. Chem. 86, 820 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 745 (1974).
- [4] Alle neuen Osmiumporphyrine sind durch Elementaranalysen, Massen-, Elektronenanregungs-, $^1\text{H-NMR}$ -, IR-Spektren und cyclische Voltammogramme charakterisiert.
- [5] a) J. Billecke, W. Kokisch, J. W. Buchler, J. Am. Chem. Soc. 102, 3622 (1980); b) J. W. Buchler, W. Kokisch, P. D. Smith, Struct. Bonding Berlin 34, 79 (1978).

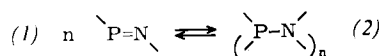
- [6] a) Das ebenfalls neue $\text{Os}(\text{OEP})\text{P}(\text{OMe})_3(1\text{-Meim})$ (10) entsteht aus $\text{Os}(\text{OEP})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (11) [6b] durch Behandeln mit überschüssigem 1-Meim in siedendem CH_2Cl_2 , setzt sich bei 110°C aber nicht zu (6) um; b) J. W. Buchler, K. Rohbock, J. Organomet. Chem. 65, 223 (1974); c) J. W. Buchler, W. Kokisch, P. D. Smith, B. Tonn, Z. Naturforsch. B 33, 1371 (1978).
- [7] H. A. Harbury, J. R. Cronin, M. W. Fanger, T. P. Hettinger, A. Murphy, Y. P. Myer, S. N. Vinogradov, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 54, 1658 (1965).
- [8] a) G. S. Wilson, Bioelectrochem. Bioenerget. 1, 172 (1974); b) Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen hergestellten, (6) und (1) entsprechenden, von *ms*-Tetra(*p*-tolyl)porphin abgeleiteten Osmochrome haben $\Delta E = -200\text{ mV}$ (J. W. Buchler, K. Oesten, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [9] G. R. Moore, R. J. P. Williams, Coord. Chem. Rev. 18, 125 (1976).
- [10] a) $\text{Os}(\text{OEP})(\text{THT})_2$ (5) wird ähnlich wie $\text{Os}(\text{OEP})\text{Py}_2$ (7) [10b] aus 50 mg (3) in 10 cm^3 THF, 0.025 cm^3 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 1 cm^3 THT in der Siedehitze hergestellt und kristallisiert nach Einengen und Abkühlen der Lösung aus (Ausbeute 82%); b) A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman, P. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 100, 3015 (1978).

Durch Komplexbildung induzierte —P=N-Tetramerisierung eines Triazaphosphols^[**]

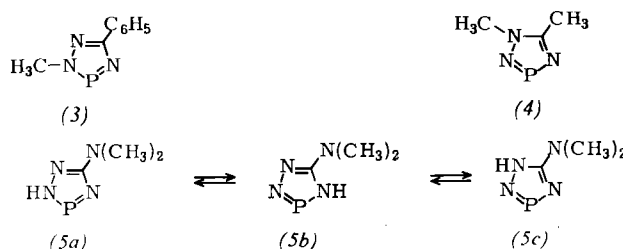
Von Alfred Schmidpeter, Helmut Tautz, Joachim von Seyerl und Gottfried Huttner^[*]

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Monophosphaanaloge der Azoverbindungen liegen im allgemeinen nicht als Monomere (1), sondern als Dimere (2), $n=2$, vor. *P*-Amino-Derivate mit sperrigen Substituenten lassen sich zumindest kinetisch als Monomere (1) stabilisieren^[1]. Mit Substituenten geringer Raumerfüllung werden auch Tri-^[2a] und Tetramere^[2b] (2), $n=3, 4$ gefunden.



In 1,2,4,3-Triazaphospholen^[3] wie (3)–(5) und anderen Azaphospholen mit —P=N-Teilstruktur ist die Phosphazeneinheit in ein 6π -System einbezogen und oligomerisiert in der Regel nicht.



Um die Donoreigenschaften des ψ -trigonalen Stickstoffs und Phosphors in diesen Heterocyclen zu vergleichen, haben wir $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, davon hergestellt. Während (3) und (4) *P*-koordinierte 1:1-Komplexe ergeben^[4], entstehen mit (5)^[5] – trotz äquimolarer Mengen an Edukten – Komplexe, in denen an eine $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit zwei Moleküle (5) gebunden sind, das eine nur mittelbar. Ihr $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) gibt ein $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem wieder und zeigt damit doppelte Molekülgröße an. $\delta^{31}\text{P}_\text{A}$ entspricht einem dreifach σ -gebundenen Phosphor und $\delta^{31}\text{P}_\text{B}$ aufgrund der für $\text{M}=\text{Cr}$ starken, für $\text{M}=\text{W}$ geringeren Koordinationsverschiebung zu tiefem Feld^[4] einem an

$\text{M}(\text{CO})_5$ komplexgebundenen Phosphor. Die ^{183}W -Satelliten des P_B -Signals (Abb. 1) bestätigen diese Zuordnung.

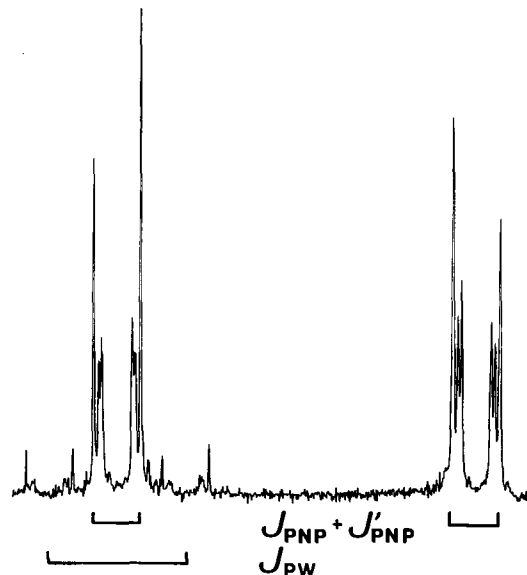


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (6b) in Tetrahydrofuran (THF).

Eine Röntgen-Strukturanalyse beweist, daß es sich um die $[\text{M}(\text{CO})_5]_2$ -Komplexe (6) eines Tetramers von (5) handelt.

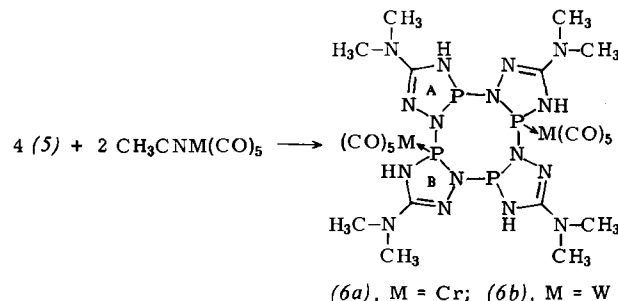


Tabelle 1. Zersetzungstemperaturen und NMR-Daten (in THF) von (6a) und (6b).

	(6a)	(6b)
Zers. [$^\circ\text{C}$]	195	190
$\delta^{31}\text{P}$ (A)	66.4	68.9
(B)	140.5	96.8
$J_{\text{PNP}} + J'_{\text{PNP}}$ [Hz]	104.0	117.4
J_{PNH} (A) [Hz]	29.9	30.2
(B) [Hz]	22.6	22.8
J_{PW} [Hz]		340.1
$\delta^1\text{H}, \text{CH}_3$ (A)	2.72	2.72
(B)	2.81	2.80

Aus den THF-Lösungen von (6) gewinnt man farblose Kristalle $(6) \cdot 6\text{THF}$, die schon bei 20°C unter Abgabe des ins Gitter eingebauten Lösungsmittels verwittern. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall von (6a) in ein teilweise mit Mutterlauge gefülltes Markröhrchen eingeschmolzen.

Die Röntgen-Strukturanalyse ergab (Abb. 2), daß in den Komplexen (6) das 4*H*-Tautomer (5b) als Tetramer vorliegt. Das legt den Gedanken nahe, daß sich bei einem 4*H*-1,2,4,3-Triazaphosphol das Oligomerisierungsgleichgewicht (1) \rightleftharpoons (2) weniger auf der linken Seite befindet als bei einem 2*H*- oder 1*H*-Isomer; aus diesem Grunde verhalten sich (3) und (4), in denen diese Formen fixiert sind, bei Komplexbildung anders als (5).

Der Chrom-Komplex (6a) enthält ein kristallographisches Inversionszentrum, so daß der Achtring hier keine Kronen-

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. H. Tautz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. G. Huttner, Dr. J. von Seyerl
Fakultät für Chemie der Universität
D-7750 Konstanz

[**] 49. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt. – 48. Mitteilung: W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, Acta Crystallogr. B 36, 2316 (1980); 52. Mitteilung: H. Tautz, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 114, 825 (1981)