

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der neuen Thioketen-Metallkomplexe (2) und (3).

- (2): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 4.70$ (C_5H_5 ; s), 1.96, 1.75, 1.65, 1.62 (4CH_3 ; s), 0.84 (PMes_3 ; d, $J_{\text{PH}} = 9.8$ Hz), CH_2 -Signale des Sechsringes durch Methylresonanzen verdeckt. MS (70 eV): $m/z(I_1) = 382$ (13; M^+), 366 (2; $M^+ - \text{CH}_4$), 334 (3; $M^+ - 3\text{CH}_4$), 306 (1; $M^+ - \text{PMe}_3$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3^+$), 189 (7; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), 124 (15; CoC_5H_5)
 (3): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.16$ (C_5H_5 ; d \times d, $J_{\text{PH}} = 1.5$, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz), 1.81, 1.66, 1.58, 1.57 (4CH_3 ; s), 1.05 (PMe_3 ; d \times d, $J_{\text{PH}} = 10.4$, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), CH_2 -Signale verdeckt. MS (70 eV): $m/z(I_1) = 426$ (35; M^+), 410 (3; $M^+ - \text{CH}_4$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3^+$), 168 (37; RhC_5H_5)

[6] H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979).

[7] $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CoPS}$ ($M_r = 382.5$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 947.6(3)$, $b = 1400(1)$, $c = 1541.5(5)$ pm, $\beta = 100.31(3)$ °, $V = 2012 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{scr}} = 1.26$ g/cm 3 , $Z = 4$; 3126 Reflexe ($2^\circ \leq Q \leq 48^\circ$, MoK_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, Syntex P2 $_1$ /XTL); Schweratommethode, $R_1 = 0.073$, $R_2 = 0.071$ für 2214 Struktur faktoren $F_0 \geq 4.2 \sigma(F_0)$.

[8] F. Carre, G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, L. Ricard, R. Weiss, J. Organomet. Chem. 179, 215 (1979).

[9] a) U. Behrens, F. Edelmann, J. Organomet. Chem. 118, C41 (1976); b) M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1970, 944.

bei 1750 cm^{-1} ist in den IR-Spektren der Komplexe nicht mehr zu beobachten. Die daher nahegelegte *dihapto* (η^2) -Koordination des Thioketen wird durch die Kristallstrukturanalyse von (2) bestätigt^[7].

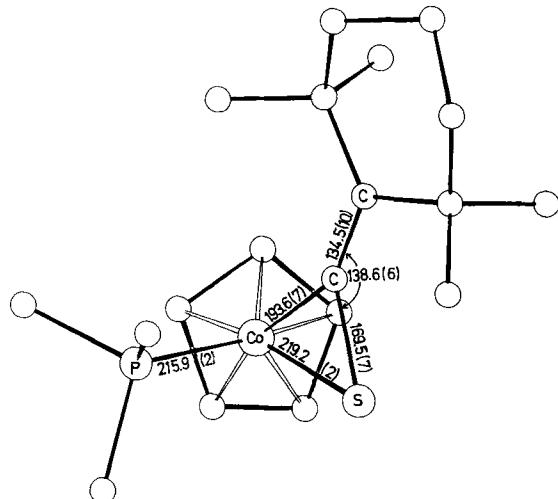


Abb. 1. Molekülstruktur von (2), projiziert senkrecht zur C_5H_5 -Ringebeine.

Die Bindungslängen und -winkel zwischen dem Co-Atom und der $\text{S}=\text{C}=\text{C}$ -Gruppe des Thioketenliganden belegen den CoSC -Dreiring. Während der Abstand Co—S einer Einfachbindung entspricht, ist für Co—C ein partieller Mehrfachbindungsanteil nicht auszuschließen^[8]. Ähnlich wie CS_2 , SCSe und anderen Heteroallenlen dürfte somit auch (1) beachtlicher π -Acceptorcharakter zukommen. Die These vergleichbarer Ligandeneigenschaften von CS_2 und Dialkylthioketen wie (1) stützen überdies die sehr ähnlichen Bindungswinkel $\text{S}=\text{C}=\text{C} = 138.6^\circ$ in (2) und $\text{S}=\text{C}=\text{S} = 141.2^\circ$ in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$ ^[3].

Einkernige Thioketen-Metallkomplexe sind bisher nur sehr wenige bekannt. Behrens et al.^[9a] beschrieben einen Komplex, in dem (1) vermutlich nur über das S-Atom an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ gebunden ist. Iridium(I)- und Platin(0)-Komplexe mit η^2 -koordiniertem Bis(trifluormethyl)thioketen wurden von Stone et al.^[9b] synthetisiert, jedoch nicht ausgehend von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$, sondern von heterocyclischen, CF_3 -substituierten Schwefelverbindungen.

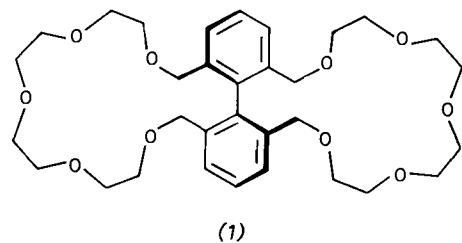
Eingegangen am 21. August,
in geänderter Form am 15. Oktober 1980 [Z 782]

- [1] Komplexe mit Kohlenstoffdisulfiden und -seleniden als Liganden, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. Dr. U. Behrens danken wir für das Thioketen. – 4. Mitteilung: H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 191, 283 (1980).
 [2] P. V. Yanoff, Coord. Chem. Rev. 23, 183 (1977); I. S. Butler, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977).
 [3] H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
 [4] H. Werner, O. Kolb, Angew. Chem. 91, 930 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 865 (1979).
 [5] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977).

Allosterische Effekte: Bindungscooperativität in einer Modellverbindung mit Untereinheiten^[**]

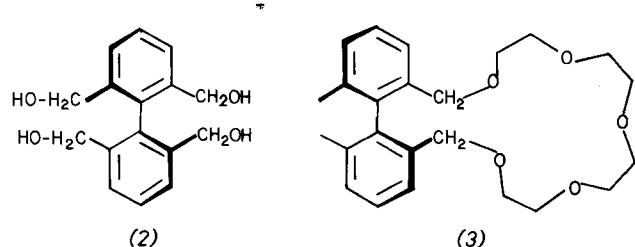
Von J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood und L. Marshall^[†]

Die Bindungscooperativität, die Hämoglobin gegenüber Sauerstoff zeigt, gehört zu den interessantesten Beispielen für allosterische Effekte. Diese Effekte – Wechselwirkungen zwischen weit auseinanderliegenden Bereichen von Enzymen oder Enzymmodellen – beruhen auf Konformationsänderungen, die durch Bindung eines Modulators hervorgerufen werden. Die katalytische Aktivität vieler Enzyme („allosterische Enzyme“) wird auf diese Weise reguliert^[1]. Es ist uns kürzlich gelungen zu zeigen, daß auch Prozesse, bei denen nur „kleine“ Moleküle in Lösung beteiligt sind, derartig kontrolliert werden können^[2]; wir berichten hier über das erste Modellsystem, das eine Bindungscooperativität zwischen zwei entfernten Seiten aufweist.



(1)

Die makrobicyclische Verbindung (1) erfüllt die Mindestanforderungen, die für ein solches Verhalten notwendig sind: symmetrisch angeordnete Bindungsstellen und ein Mechanismus für Konformationsänderungen, durch den die Bindung einer Substanz an einer Polyether-Seite eine erhöhte Bindungsfähigkeit auf der anderen Seite hervorruft. Speziell der Abstand zwischen den beiden benzylischen C-Atomen, der für die Bindung eines Ions auf einer Seite optimal ist, wird aufgrund der Starrheit des Biphe-



[†] Prof. Dr. J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood, L. Marshall
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, Pennsylvania 15260 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health unterstützt; sie tragen auch die Betriebskosten für das 600 MHz-NMR-Gerät am Mellon-Institut der Carnegie-Mellon University.

nyl-Systems auch auf der anderen Seite eingehalten. Dieses vorhersagbare, gewissermaßen mechanische Verhalten ist genau die Eigenschaft, die (1) von der Vielzahl anderer, bekannter makrobicyclischer Polyether unterscheidet.

Der Polyether (1) ist ein niedrigschmelzender Feststoff ($F_p = 70\text{--}72^\circ\text{C}$)^[3], der in 20–30% Ausbeute durch Reaktion von NaH und Tetraethylenglykolditosylat mit dem Tetralalkohol (2) hergestellt worden ist. Der Alkohol (2) ist durch Ozonolyse von Pyren und nachfolgende Reduktion leicht erhältlich^[4]. Der monocyclische Polyether (3) ist ebenfalls synthetisiert worden, um seine Eigenschaften mit denen von (1) zu vergleichen.

Um das Bindungsverhalten eines Systems wie (1), das Untereinheiten enthält, zu untersuchen, müssen Messungen über einen weiten Bereich – von einem Zustand, in dem nur wenige Prozent der Bindungsstellen besetzt sind, bis fast hin zur Sättigung – durchgeführt werden. Die hochauflösende $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie hat sich für diese Studien als ideal erwiesen. In Abbildung 1 sind die Ausschnitte von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den Signalen der bei tiefem Feld erscheinenden aromatischen Protonen in den Positionen 3,5 und 3',5' des Biphenylrests zu sehen; dabei ist (1) mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1) bei 15°C titriert worden.

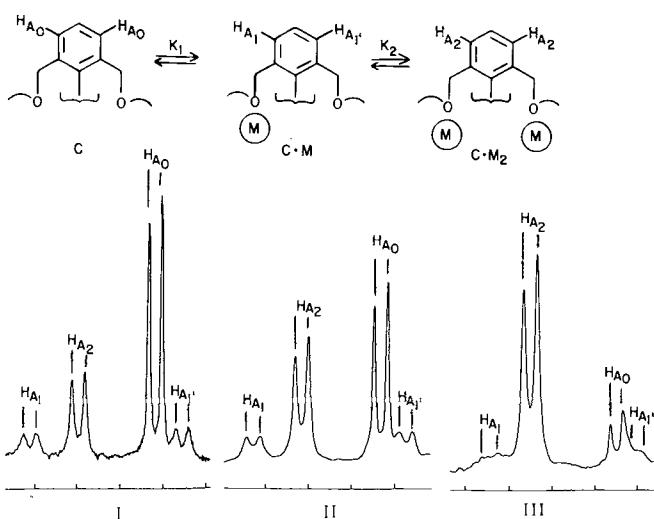


Abb. 1. Veränderungen des 600 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von (1) im Bereich der aromatischen Protonen 3,5-H und 3',5'-H bei Zugabe von $\text{Hg}(\text{CN})_2$. I 38%, II 50% und III 74% der Bindungsstellen besetzt.

Durch Integration der im 600 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gut aufgelösten Signale kann die Konzentration der verschiedenen Spezies – freies (1) (C), der 1:1-Komplex (C·M) und der 2:1-Komplex (C·M₂) – bestimmt werden. Die gute Auflösung kommt daher, daß die Austauschgeschwindigkeit bei der Komplexbildung dieses Ethers mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ relativ klein ist. Alkalimetall-Ionen werden hingegen schnell ausgetauscht, so daß nur ein gemitteltes Spektrum der verschiedenen Spezies gemessen werden kann.

Das Verhältnis $K_2/K_1 = [\text{C} \cdot \text{M}_2] \cdot [\text{C}] / [\text{C} \cdot \text{M}]^2$ der makroskopischen Assoziationskonstanten $K_1 = [\text{C} \cdot \text{M}] / [\text{C}] \cdot [\text{M}]$ und $K_2 = [\text{C} \cdot \text{M}_2] / [\text{C} \cdot \text{M}] \cdot [\text{M}]$ kann direkt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt werden. Danach ist $K_2 = 2.5 \pm 0.2 K_1$. Nach Berücksichtigung statistischer Effekte beträgt die korrigierte („wahre“) Assoziationskonstante $K_2^{\text{corr}} \approx 10 K_1^{\text{corr}}$. Das System zeigt also eine positive Kooperativität.

Die Auftragung der Daten nach Hill^[5] ergibt eine Steigung $\eta = 1.5$ und einen Mittelpunkt bei einer Konzentration an freiem Metall von 0.03 M. Daraus folgt $K_1^{\text{corr}} = 10 \text{ M}^{-1}$, ein Wert, der gut mit dem für den monocyclischen Polyether (3) ($K = 13 \text{ M}^{-1}$) übereinstimmt.

Die Bindungsfähigkeit des Ethers (1) ist für das zweite Molekül $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zehnmal so hoch wie für das erste. Die konformativ Beweglichkeit der unbesetzten Seite wird durch die Bindung des ersten Metallions kaum eingeschränkt, da nur eine der vielen inneren Rotationen nicht mehr möglich ist; die Bindungsfähigkeit erhöht sich trotzdem um den Faktor zehn^[6]. Danach sollten Systeme, die weniger flexible Untereinheiten enthalten, eine noch größere Kooperativität zeigen.

Eingegangen am 7. November 1980 [Z 763]

[1] D. E. Koshland, Jr. in P. Boyer: The Enzymes, Vol. 1, Academic Press, New York 1970, S. 341.

[2] J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, J. Am. Chem. Soc. 102, 4853 (1980); für andere Systeme mit allosterischen Effekten siehe J.-M. Lehn, Acc. Chem. Res. 11, 49 (1978) und T. G. Taylor, Y. Tatsumo, D. W. Powell, J. B. Cannon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 732.

[3] Für (1) und (3) wurden korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten erhalten.

[4] I. Agranat, M. Rabinovitz, W. Shaw, J. Org. Chem. 44, 1936 (1979).

[5] Für eine hervorragende Diskussion dieses Themas siehe A. Levitzki: Quantitative Aspects of Allosteric Mechanisms, Mol. Biol. Biochem. Biophys. 28, 15 (1978).

[6] In einem höheren Homologen von (1) – dem 22gliedrigen Ring – reagieren die Untereinheiten unabhängig voneinander: J. Rebek, R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood, L. Marshall, J. Am. Chem. Soc. 102, 7398 (1980).

Redox-Beziehung zwischen Carben-Eisen- und σ -Alkyl-Eisenporphyrinen^[**]

Von Doris Lexa, Jean-Michel Savéant, Jean-Paul Battioni, Marc Lange und Daniel Mansuy^[+]

Porphyrinkomplexe mit einer Fe—C-Bindung sind wahrscheinlich an den enzymatischen Reaktionen von Monoxygenasen (Häm-Proteine des Cytochrom-P450-Systems) beteiligt, die exogene Verbindungen in lebenden Organismen entgiften. Bei der Oxidation von 1,3-Benzodioxol-Derivaten durch den aktiven Sauerstoff-Cytochrom-P450-Komplex wird eine Eisen-Carben-Bindung gebildet^[1]; dabei wurde auch das Auftreten von σ -Alkyl-Eisenkomplexen als Zwischenstufe postuliert^[1c]. Carben-Eisenkomplexe entstehen bei der Reduktion polyhalogenierter Verbindungen durch Cytochrom-P450-Fe^{II}^[2] sowie bei der Umsetzung polyhalogenierter Substrate mit Eisen(II)-porphyrinen unter reduzierenden Bedingungen^[3]. Dabei könnten intermediär halogenierte σ -Alkyl-Eisenporphyrine auftreten, wie sie kürzlich bei Pulsradiolyse-Untersuchungen der Reaktionen halogenierter Alkyradikale mit Fe^{II}-Porphyrinen beobachtet wurden^[4]. Bisher sind erst ein σ -Alkyl-^[5a] und einige wenige σ -Aryl-Eisenporphyrine^[5] bekannt, die alle als Fe^{III}- σ -Derivate durch Reaktion einer Grignard-Verbindung mit Fe^{III}-Porphyrinen erhalten wurden.

Wir berichten hier über erste Ergebnisse unserer elektrochemischen Untersuchungen der Reduktion von Carben-Eisen(II)-porphyrinen in aprotischen Medien^[6], nach denen eine Reduktions-Oxidations-Beziehung zwischen Carben-Eisen- und σ -Alkyl-Eisenporphyrinen besteht, und die einen neuen Weg zu σ -Alkyl-Eisenporphyrinen sowohl mit Fe^{II} als auch mit Fe^{III} eröffnen.

Die drei Komplexe des *meso*-Tetraphenylporphyrins (TPP^[7])

[+] Prof. Dr. J. M. Savéant [⁺], Dr. D. Lexa
Laboratoire d'Electrochimie de l'Université Paris 7
2, place Jussieu, F-75251 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. D. Mansuy [⁺], Dr. J. P. Battioni, Dr. M. Lange
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure
24, rue Lhomond, F-75005 Paris (Frankreich)

[**] Korrespondenzautoren.

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom CNRS (ATP "Composés de coordination, Catalyse homogène") unterstützt.