

Schema 1. Hypothetischer Mechanismus der asymmetrischen Reduktion mit Nicotinamid-Derivaten 3 unter Annahme einer Feedback-Wechselwirkung zwischen 3 und 4.

Der Feedback-Mechanismus läßt sich durch Gl. (a)–(c) beschreiben:



$A = \text{Mg}^{2+}$ -aktiviertes^[6], chirales NADH-Modellsystem 3; $C = \text{oxidierte Spezies 4}$; $B = \text{hypothetisches Intermediat 5}$; $S = \text{Substrat 6}$; $P = \text{Produkt. e.e. kann nach Gl. (d) berechnet werden:}$

$$e.e. = \frac{(m-n)K + m - (n-m)JK(1 - [S]/[S_0])^{-1} \ln([S]/[S_0] + K)(1 + K)^{-1}}{(m-n)K + m} \quad (d)$$

Dabei ist m und n die optische Ausbeute an P^1 bzw. P^2 , und es wird angenommen, daß $n > m$; $J = k_1(k_1 - k_3)^{-1}$ und $K = k_3(k_1 - k_3)^{-1}$. Nach Gl. (d) sollte $e.e.$ monoton mit zunehmender Anfangskonzentration des Substrats ($[S_0]$) ansteigen; wie gefunden ist darüber hinaus auch gegen Ende der Reaktion, wenn die Substratkonzentration gering ist, ein Anstieg von $e.e.$ zu erwarten. Bei der Reduktion von 2 wird im Übereinstimmung mit der Voraussage bei Erhöhung der Substrat-Anfangskonzentration von 10^{-2} auf 10^{-1} M ein beträchtlicher Anstieg des Enantiomerenüberschusses (von 46 auf 76%) beobachtet.

Dies ist das erste Beispiel, bei dem die Enantioselektivität von der Anfangskonzentration des Substrats abhängt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß eine ähnliche Feedback-Wechselwirkung zwischen Produkten und Edukten bei anderen asymmetrischen Synthesen eine Rolle spielt. Der hier beschriebene Effekt könnte benutzt werden, Mechanismen anderer Reaktionen zu untersuchen.

Eingegangen am 10. Juni 1981 [Z 102]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1021–1027

- [1] N. Baba, J. Oda, Y. Inouye, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 815.
 [2] a) A. Ohno, T. Kimura, S. Oka, Y. Ohnishi, *Tetrahedron Lett.* 1978, 757;
 b) T. Makino, T. Nunozawa, N. Baba, J. Oda, Y. Inouye, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 7.
 [6] A. Ohno, H. Yamamoto, T. Okamoto, S. Oka, Y. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 2385.

Photochemische H₂-Entwicklung im System Methylviologen/ Mn^{II}-meso-tetraphenylporphyrintrisulfonsäure/ Mercaptoethanol/Hydrogenase**

Von Ichiro Okura*, Nguyen Kim-Thuan und
Makoto Takeuchi

Bei der photochemischen Wasserspaltung^[1] wurden als Sensibilisatoren neben Zink-porphyrinkomplexen^[2] vor allem Rutheniumkomplexe benutzt. Wir berichten über die Verwendung des Mangan(II)-meso-tetraphenylporphyrintrisulfonsäure-Komplexes ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$) als Photosensibilisator für die lichtinduzierte Reduktion von Methylviologen (*N,N*-Dimethylbipyridinium-dichlorid, MV^{2+}); mit Mn-Porphyrin- und Phthalocyanin-Komplexen sind photochemisch leicht Redox-Reaktionen möglich^[3]. Da das reduzierte Methylviologen (MV^+) in Gegenwart eines Katalysators H_2 aus Wasser freigesetzt, versuchten wir diese Reaktion mit dem System $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3/\text{MV}^{2+}$ /Mercaptoethanol/Hydrogenase durchzuführen.

$\text{Mn}^{\text{II}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$ wurde *in situ* aus dem entsprechenden Mn^{III} -Komplex erzeugt, der aus $\text{TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$ und $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ in CH_3OH synthetisiert wurde. Die Hydrogenase aus *D. vulgaris* wurde nach *Yagi* gereinigt^[4]; die Hydrogenase-Lösung wies folgende Aktivität auf: 0.1 mL der Lösung erzeugten im System mit MV^{2+} ($8.1 \cdot 10^{-7}$ mol) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($2 \cdot 10^{-5}$ mol) in 3 mL eines 0.02 M Phosphat-Puffers (pH 7) bei 30°C innerhalb von 20 min $8.5 \cdot 10^{-7}$ mol H_2 .

Wurde eine gepufferte (Tris-HCl, pH 7) wäßrige Lösung von $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$, MV^{2+} und Mercaptoethanol bei 30°C anaerob bestrahlt (150 W-Wolframlampe, $\lambda > 390$ nm), so entstand MV^+ (charakteristische Absorption bei 395 und 605 nm); wie Figur 1 zeigt, setzt die Bildung von MV^+ jedoch erst nach einer Induktionsperiode ein. Vorher sinkt die $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -Konzentration sehr schnell (die Intensität der zugehörigen Bande bei $\lambda = 467$ nm sinkt rapide); damit einher geht die Bildung von Mn^{II} -

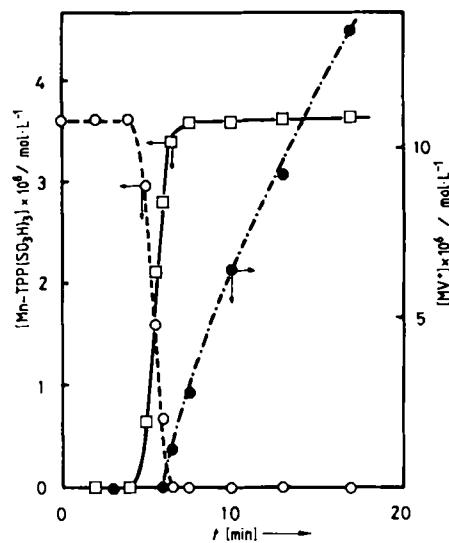


Fig. 1. Veränderung der Konzentrationen an $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$ (O), $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$ (□) und MV^+ (●) bei der Bestrahlung von 6 mL einer wäßrigen Lösung aus $1.31 \cdot 10^{-9}$ mol $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-TPP}(\text{SO}_3\text{H})_3$, $8.12 \cdot 10^{-7}$ mol MV^{2+} und $5.43 \cdot 10^{-4}$ mol Mercaptoethanol bei 30°C .

[*] Dr. I. Okura, Dr. N. Kim-Thuan, M. Takeuchi
Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology
Meguro-ku, Tokyo, 152 (Japan)

[**] Wir danken Prof. T. Keii und Prof. Y. Ono für Diskussionsbeiträge.

TPP(SO_3H)₃, das eine starke Absorption bei $\lambda=435$ nm aufweist. Bei Sauerstoffzutritt wird der Mn^{II}-sofort wieder zum Mn^{III}-Komplex oxidiert.

Bei Zugabe von Hydrogenase (0.5 mL) zum gepufferten wäßrigen (6 mL) System aus Mn^{III}-TPP(SO_3H)₃ (4.64 · 10⁻⁹ mol), MV²⁺ (7.26 · 10⁻⁶ mol) und Mercaptoethanol (5.43 · 10⁻⁴ mol) trat bei Bestrahlung H₂-Entwicklung ein: nach 2 h und 4 h waren 1.23 μmol bzw. 1.89 μmol H₂ entstanden. Fehlte eine der Reaktionskomponenten, so konnte keine H₂-Entwicklung beobachtet werden. H₂ bildete sich auch, wenn anstatt mit der Wolframlampe mit Sonnenlicht bestrahlt wurde (1.08 μmol H₂ in 4 h).

Eingegangen am 15. April 1981 [Z 103]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1004-1008

- [1] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim. I* (1977) 449; M. Kirch, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1345; K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *ibid.* 61 (1978) 2720; K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1137; A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *Nouv. J. Chim. II* (1978) 547; A. I. Krasna, *Photochem. Photobiol.* 29 (1979) 267; I. Okura, N. Kim-Thuan, *J. Mol. Catal.* 5 (1979) 311; I. Okura, S. Nakamura, N. Kim-Thuan, K. Nakamura, *ibid.* 6 (1979) 261; I. Okura, N. Kim-Thuan, *J. Chem. Res. (S)* 1979, 344; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 84; *Chem. Lett.* 1980, 1511; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76 (1980) 2209.
- [2] K. Tamura, M. Kajiwara, T. Matsuo, *Chem. Lett.* 1977, 1199; I. Okura, N. Kim-Thuan, *J. Mol. Catal.* 6 (1979) 227; I. Okura, M. Takeuchi, N. Kim-Thuan, *Chem. Lett.* 1980, 765; K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 478; J. R. Darwent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 805.
- [3] G. Engelsma, A. Yamamoto, E. Markham, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 2517; M. Calvin, P. A. Loach, *Biochemistry* 2 (1963) 361; A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 75 (1979) 1543; I. A. Duncan, A. Harriman, G. Porter, *ibid.* 76 (1980) 1415; A. Harriman, G. Porter, *ibid.* 76 (1980) 1429.
- [4] T. Yagi, *J. Biochem.* 68 (1970) 649.

Bis(distickstoff)- und Diethylen-Molybdän(0)-Komplexe**

Von Ernesto Carmona*, José M. Marin,
Manuel L. Poveda, Jerry L. Atwood, Robin D. Rogers
und Geoffrey Wilkinson

Unter den vielen Distickstoffkomplexen^[1] der Metalle der Gruppe 6 A, die tertiäre Phosphane als Liganden enthalten, war *cis*-[Cr(N₂)₂(PMe₃)₄] der bisher einzige Komplex mit einzähnigen Trialkylphosphan-Liganden. Wir fanden, daß [MoCl₃(PMe₃)₃] in Tetrahydrofuran (THF) mit dispergiertem Natrium und PMe₃ in über 60% Ausbeute zu *cis*-[Mo(N₂)₂(PMe₃)₄] 1 reagiert. Mit Natriumamalgam entsteht – ebenfalls in guter Ausbeute – das *trans*-Isomer. Das IR-Spektrum des *cis*-Komplexes (Nujol) enthält zwei starke Bänder bei 2010 und 1950 cm^{-1} , das des *trans*-Isomers eine starke und eine sehr schwache Bande bei 1930 bzw. 2000 cm^{-1} .

1 reagiert in Petrolether mit C₂H₄ (Raumtemperatur, Druck) zu *trans*-[Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄] 2, einer bernsteinfarbe-

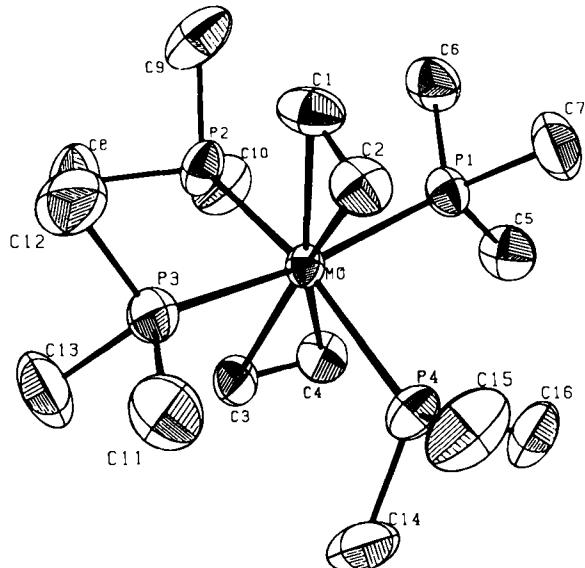
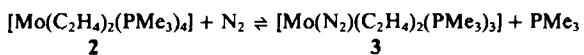


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 2 im Kristall.

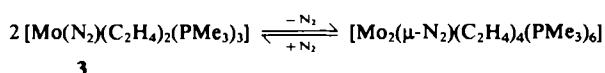
nen, luftempfindlichen kristallinen Substanz, deren Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt wurde (Fig. 1)^[5]. Das ¹H-NMR-Spektrum von 2 weist Signale der C₂H₄- und der PMe₃-Protonen [(C₆H₆) δ = 1.4 (s) bzw. 1.0 (s)] auf.

2 ist im Prinzip oktaedrisch koordiniert, wobei die beiden Ethylen-Einheiten zueinander gestaffelt und bezüglich der *trans*-PMoP-Bindungen ekliptisch angeordnet sind^[7]; die Bevorzugung dieser Konformation war vorhergesagt worden^[9]. Die vier P-Atome befinden sich nahezu in einer Ebene; der durchschnittliche MoP-Abstand beträgt 249.2(8) pm. Die beiden C₂H₄-Einheiten (CC-Abstand: 140(1) pm; das ist 6 pm mehr als im freien Ethylen) sind symmetrisch an das Zentralatom gebunden.

In Lösungen von 2 in Kohlenwasserstoffen stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Dies wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen unter He und N₂ sowie IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Längere Reaktion mit N₂ und anschließende Einengung der Lösung im Vakuum führt zur Abscheidung leuchtend gelber Kristalle, die sich bei N₂-Zutritt wieder lösen. Dieser reversible Prozeß läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:



Daß N₂ in 3 nur schwach gebunden ist, ergibt sich auch aus dem hohen Wert^[11] für ν_{N_2} (2070 cm^{-1}) sowie aus der Tatsache, daß N₂ in 3 leicht gegen CO ausgetauscht werden kann; dabei entsteht [Mo(CO)(C₂H₄)₂(PMe₃)₃] als farblose Kristalle, eine Verbindung, in der die C₂H₄-Liganden ebenfalls *trans*-ständig angeordnet sind.

Eingegangen am 12. Oktober 1981 [Z 116]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1116-1120

[*] Prof. Dr. E. Carmona, Dr. J. M. Marin, Dr. M. L. Poveda
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química, Universidad de Sevilla, Sevilla (Spanien)

Prof. Dr. J. L. Atwood, R. D. Rogers
Department of Chemistry, University of Alabama
University, Alabama 35486 (USA)

Prof. Dr. G. Wilkinson
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) (J. L. A.) und dem Spanischen Ministerium für Erziehung und Wissenschaft (J. M. M. und M. L. P.) unterstützt.

- [1] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589.
- [5] 2 bildet monokline Kristalle; Raumgruppe P2₁/n, $a = 10.165(3)$, $b = 13.683(3)$, $c = 17.139(5)$ Å, $\beta = 98.84(3)$, $V = 2355.5$ Å³, $\rho_c = 1.29$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8.1$ cm⁻¹, 2715 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.043$.
- [7] J. W. Byrne, J. R. M. Kress, J. A. Osborn, L. Ricard, R. E. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 662.
- [9] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3801.
- [11] G. U. Kubas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 61.