

Wir fanden jetzt bei Versuchen mit Diol-Dehydrase aus *Aerobacter aerogenes*^[4] und mit 1,2-Propandiol (3) als Substrat, daß (1) unter Licht- und Sauerstoffausschluß nur etwa 16% der Aktivität des Coenzym-B₁₂ (2) besitzt. Setzt man jedoch den Komplex aus Apoenzym und (1) nach 15 min Dunkelinkubation kurz dem Licht einer Quecksilberdampflampe aus^[5], so erhält man ein aktives Enzym, das 1,2-Propandiol in 40–60 min bei Raumtemperatur in Dunkeln enzymatisch zu Propionaldehyd (4) dehydratisiert [Tabelle 1 und Gl. (1)].

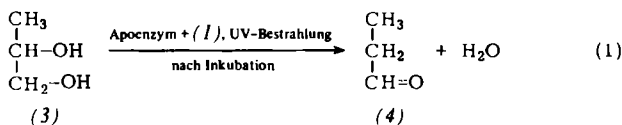


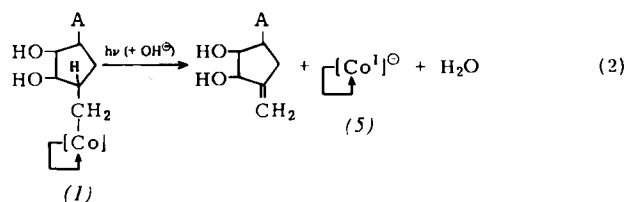
Tabelle 1. Ausbeuten an Propionaldehyd (4) bei der enzymatischen Dehydratisierung von 1,2-Propandiol (3) durch Diol-Dehydrase unter verschiedenen Bedingungen in Gegenwart von (1) oder (2). Inkubationszeit: 40 min bei 23°C. – Drei Ampullen des käuflichen Apoenzyms [4] zu je 29 mg wurden in 22,5 ml 0,01 M Kaliumphosphatpuffer (pH=8,0) gelöst; die wäßrige Pufferlösung enthielt 2% 1,2-Propandiol und wurde unter Argon aufbewahrt. Die Versuche wurden mit jeweils 0,9 ml Enzymlösung durchgeführt (in geschlossenen Zentrifugier-Röhrchen, 15 ml Fassungsvermögen). Die Cofaktoren (1) und (2), jeweils 20 nmol, wurden in wäßriger Lösung (in 0,1 ml) zugesetzt. Die Aldehydbestimmung erfolgte colorimetrisch nach [10].

Nr.	System	Ausbeute an (4) [μmol]	[%]
1	Apoenzym + (2), anaerob, Normalbedingungen	4,60	100
2	Apoenzym + (1), anaerob, UV-bestrahlt [a]	3,60	78
3	Wie in Nr. 2, unter 1 Atm. N ₂ O	2,90	63
4	Wie in Nr. 2, unter 1 Atm. O ₂	1,44	31
5	Apoenzym + (1), Dunkelreaktion	0,75	16
6	Denaturiertes Apoenzym [b] + (1), bestrahlt	0	0
7	(1) + 1,2-Propandiol, anaerob, bestrahlt	0	0
8	1,2-Propandiol + Apoenzym, bestrahlt	0	0

[a] Bestrahlung nach 15 min Inkubation; Bestrahlungszeit: 3 min bei 23°C.
[b] Durch kurzes Erhitzen denaturiert.

Der Verlauf der Reaktion nach Lichtinduktion entspricht dem der normalen Enzymreaktion [mit (2) als Coenzym]: (1) besitzt unter diesen Bedingungen fast die gleiche Aktivität wie (2). Der bestrahlte Enzymkomplex mit (1) ist sauerstoffempfindlich und wird durch N₂O teilweise inaktiviert (Tabelle 1). Der letztere Befund deutet aufgrund der Selektivität der oxidierenden Wirkung von N₂O^[6] auf die Anwesenheit von enzymgebundenem Vitamin B₁₂ (5) (dem stark nucleophilen Cobalt(II)-corrin-Derivat) hin, das wir als die eigentlich wirksame Form des Coenzym bei dieser Enzymreaktion ansehen^[7].

Vitamin B₁₂ bildet sich neben Vitamin B₁₂ aus (1) auch bei der anaeroben Photolyse in schwach alkalisch-wäßriger Lösung [Gl. (2)]^[8], aber langsam auch unter Lichtausschluß bei Einwirkung starker Basen (z. B. 2 N NaOH).



Die Bildung von Vitamin B₁₂s und Olefinen bei der Photolyse von Alkylcobalaminen mit längeren Alkylketten ist bekannt^[9]. (2) zersetzt sich bei Einwirkung starker Basen bereits im Dunkeln [in Analogie zu Gl. (2)]. Die baseinduzierte Bildung von enzymgebundenem Vitamin B₁₂s ist vermutlich für die Aktivität des Komplexes aus (1) und dem Apoenzym

der Diol-Dehydrase verantwortlich; die geringere Reaktivität könnte sich durch die höhere Basenresistenz von (1) verglichen mit (2) erklären.

Unsere Befunde beweisen, daß die Co–C-Bindung von enzymgebundenem (1) während der katalytischen Reaktion mit dem Substrat nicht abwechselnd geschlossen und geöffnet wird. Wäre dies so, dürfte die Bestrahlung des Enzymkomplexes keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Weiterreaktion im Dunkeln haben.

Die häufig geäußerte Vermutung, daß Coenzym-B₁₂-abhängige Enzymreaktionen durch Homolyse der Co–C-Bindung eingeleitet werden und über Radikale ablaufen, wird durch die vorliegenden Ergebnisse nicht notwendigerweise gestützt. Vielmehr lassen sich alle Befunde auch mit dem von uns vorgeschlagenen^[7, 10] heterolytischen Mechanismus der enzymatischen Coenzym-B₁₂-Aktivierung vereinbaren^[11].

Eingegangen am 22. Januar 1976 [Z 379]

CAS-Registry-Nummern:

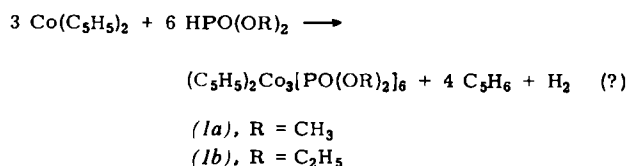
(1): 24968-38-5 / (2): 13870-90-1 / (3): 4254-16-4 / (4): 123-38-6.

- [1] S. S. Kerwar, T. A. Smith u. R. H. Abeles, J. Biol. Chem. 245, 1169 (1970).
- [2] R. H. Abeles, Adv. Chem. Ser. 100, 346 (1971).
- [3] G. N. Sando, R. L. Blakley, H. P. C. Hogenkamp u. P. J. Hoffmann, J. Biol. Chem. 250, 8774 (1975).
- [4] Käufliches Enzym der Fa. Pierell S.p.A. (Mailand).
- [5] Modell 420-U 1 der Fa. W. Gates (360 W).
- [6] R. G. S. Banks, R. J. Henderson u. J. M. Pratt, J. Chem. Soc. A 1968, 2886.
- [7] G. N. Schrauzer u. J. W. Sibert, J. Am. Chem. Soc. 92, 1022 (1970); G. N. Schrauzer, J. A. Seck u. R. J. Holland, Z. Naturforsch. 28c, 1 (1973).
- [8] Der Nachweis erfolgte durch Messung des optischen Absorptionsspektrums und anschließende Alkylierung mit CH₃I.
- [9] R. Yamada, S. Shimizu u. S. Fukui, Biochim. Biophys. Acta 124, 197 (1966). – Bei der Photolyse von Alkylcobalaminen mit längeren Alkylketten, die Wasserstoff in der β-Position enthalten, entstehen zunächst Alkylradikale, die unter Abgabe eines Elektrons an das Cobalt-Ion unter Olefin-Bildung zerfallen; siehe G. N. Schrauzer, J. W. Sibert u. R. J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc. 90, 6681 (1968); G. N. Schrauzer, L. P. Lee u. J. W. Sibert, ibid. 92, 2997 (1970).
- [10] G. N. Schrauzer u. E. A. Stadlbauer, Bioinorg. Chem. 4, 185 (1975).
- [11] Zur Lichtaktivierung eines Komplexes der Diol-Dehydrase mit einem anderen Analogen des Coenzym B₁₂ vgl. T. Yamane, S. Shimizu u. S. Fukui, Biochim. Biophys. Acta 110, 616 (1965).

Synthese dreikerniger sandwichartiger Cyclopentadienyl-Komplexe mit zwei verschiedenen Metall-Zentren^[**]

Von Wolfgang Kläui und Helmut Werner^[*]

Umsetzung von Bis(η-cyclopentadienyl)cobalt („Cobaltocen“) mit Dialkylphosphonaten führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu Dreikernkomplexen des Typs (1):



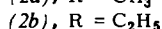
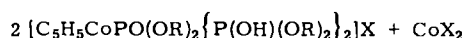
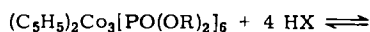
[*] Dr. W. Kläui und Prof. Dr. H. Werner [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

[*] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, 8700 Würzburg

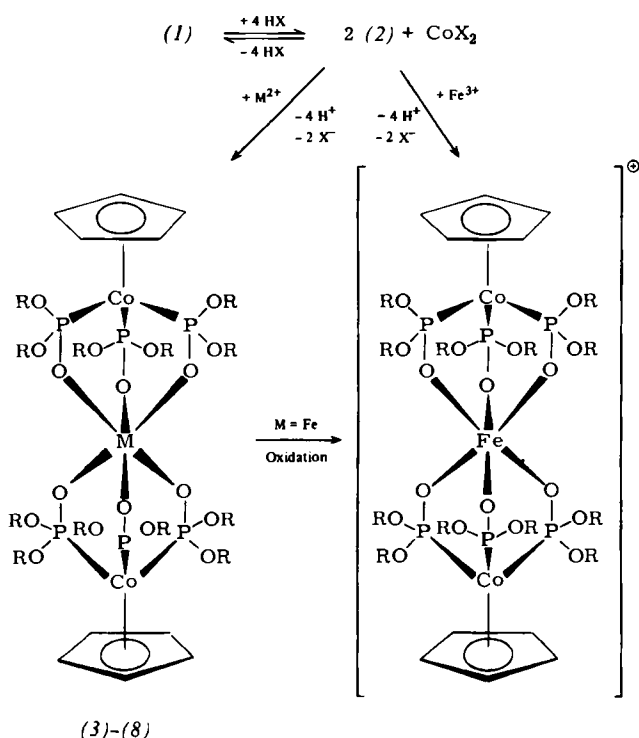
[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Unterstützung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Herrn L. Beck danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Wie die Kristallstrukturbestimmung der Verbindung (1a) gezeigt hat^[1], sind die drei Cobaltatome linear angeordnet. Zwei von ihnen sind äquivalent und jeweils mit einem Cyclopentadienylring und den Phosphoratomen von drei Phosphonatgruppen koordiniert; das dritte (mittlere) Cobaltatom befindet sich in einem Symmetriezentrum und ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. (1a) und (1b) sind luftbeständig und thermisch so stabil, daß sie bei 250°C im Hochvakuum unzersetzt sublimiert werden können.

Bei Untersuchungen zur Reaktivität der Dreikernkomplexe (1a) und (1b) hatten wir kürzlich gefunden, daß sie mit konzentrierten Mineralsäuren HX unter Protonierung an den PO-Sauerstoffatomen reagieren. Leitfähigkeitsmessungen und NMR-Daten ließen darauf schließen, daß sich ein Gleichgewicht einstellt^[2]:



Es ist uns jetzt gelungen, auch die Rückreaktion von (2a) bzw. (2b) ($\text{X} = \text{BF}_4$) mit Co^{2+} zu realisieren und die Dreikernkomplexe (1a) bzw. (1b) aus der entsprechenden kationischen Monocyclopentadienylcobalt-Verbindung aufzubauen. Anstelle der Verbindungen (2) können die daraus erhältlichen Salze $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$ ^[3] verwendet werden. Analog wie Co^{2+} reagieren auch andere Übergangsmetallionen M^{2+} , so daß auf diesem Wege (siehe Schema 1) Dreikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{M}[\text{PO}(\text{OR})_2]_6$ ((3b), $\text{M} = \text{Mn}$; (4b), $\text{M} = \text{Fe}$; (5a,b), $\text{M} = \text{Ni}$; (6a,b), $\text{M} = \text{Cu}$; (7a,b), $\text{M} = \text{Zn}$; (8b), $\text{M} = \text{Cd}$; $\text{R} = \text{CH}_3$ (a), C_2H_5 (b)) mit zwei verschiedenen Metallen als Koordinationszentren im gleichen Molekül zugänglich sind. Als Lösungsmittel eignet sich wäßriges Methanol, in dem die salzartigen Ausgangsverbindungen gut, die neutralen Dreikernkomplexe hingegen sehr schlecht löslich sind. Die Synthese von (3)–(8) wird daher bevorzugt als Fällungsreaktion durchgeführt.



Schema 1

Wie aus den Röntgenpulverdiagrammen von (1b) und (3b)–(8b) hervorgeht, sind alle diese Verbindungen isotyp und besitzen somit wahrscheinlich eine ähnliche Struktur wie (1a)^[1]. Die Dreikernkomplexe, mit Ausnahme von (4b) hellgelbe, luftbeständige, leicht kristallisierende Feststoffe, sind in CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 mäßig bis gut löslich. (4b) ist braunviolett und wird in festem Zustand an Luft langsam, in Lösung dagegen rasch oxidiert. Bei der Oxidation entsteht quantitativ das gelbe Kation $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{Fe}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_6]^+$, das formal Fe^{3+} als Zentralatom enthält und auch direkt durch Umsetzung von (2b) ($\text{X} = \text{BF}_4$) oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$ mit FeCl_3 (siehe Schema 1) erhalten werden kann. Das Tetrafluoroboratsalz dieses Kations weist ähnliche Lösungseigenschaften wie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$ auf, d. h. es löst sich gut in Aceton, Methanol und Methylenchlorid, während es in CCl_4 und Kohlenwasserstoffen unlöslich ist.

Die Dreikernkomplexe (3)–(6) sind ebenso wie (1) paramagnetisch. Die ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Spezies (7b) und (8b) sind praktisch identisch und zeigen keinen Einfluß des zentralen Metalls (Zn^{2+} bzw. Cd^{2+}) auf die chemischen Verschiebungen der $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ - und OC_2H_5 -Signale.

Orientierende Experimente haben ergeben, daß auch die Erdalkalimetallionen Mg^{2+} und Ca^{2+} sowie überraschenderweise Hg^{2+} mit dem organometallischen Chelatbildner $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^-$ (erzeugt aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]^+$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}]^+$) gefällt werden. Laufende Untersuchungen sollen klären, wie selektiv das Fällungsvermögen des neuartigen Chelatbildners ist und ob in jedem Fall (d. h. auch mit den größeren M^{2+} -Ionen) Dreikernkomplexe entstehen, in denen – wie in (1a) – die sechs Sauerstoffatome der Phosphonatgruppen ideal oktaedrisch am zentralen Metallatom koordiniert sind.

Arbeitsvorschrift:

125 mg (0.19 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$ werden in 10 ml Methanol gelöst. Nach Verdünnen mit 10 ml dest. Wasser gibt man dazu unter Rühren langsam 6 ml einer 0.02 M wäßrigen Lösung von MCl_2 oder MSO_4 ($\text{M} = \text{Mn}$, Fe , Ni , Cu , Zn , Cd). Der dabei entstehende Niederschlag wird nach 30 min abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Cl^- bzw. SO_4^{2-} mehr nachweisbar ist. Das Produkt wird am Hochvakuum getrocknet, nochmals mit Methanol gewaschen, wieder getrocknet und schließlich aus CCl_4 umkristallisiert. Ausbeute: 40 bis 95 % (3b)–(8b).

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 381]

[1] V. Harder, E. Dubler u. H. Werner, J. Organometal. Chem. 71, 427 (1974).

[2] W. Kläui, H. Neukomm, A. Salzer u. H. Werner, unveröffentlicht.

[3] G. Huttner, W. Kläui u. H. Werner, unveröffentlicht.

Tetracarbonylcobalto-pentacarbonylmanganio-quecksilber, $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Hg}-\text{Mn}(\text{CO})_5$

Von Manfred Zöller und M. L. Ziegler^[*]

Metall-Metall-Bindungen enthaltende Verbindungen von Quecksilber, Cadmium oder Zink des Typs Mm_2 ($\text{m} = \text{Carbonylmetallgruppe}$, z. B. $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$) sind bekannt^[1]. Entsprechende unsymmetrische Spezies mMm' konnten bisher nur dargestellt werden, wenn im Carbonylmetallsubstituenten

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler und Dipl.-Chem. M. Zöller
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1