

Tabelle 1. ν_{CO} -Absorptionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PX}_3$ -Komplexen und $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ in Hexan in cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PX}_3$	1975 (st)	1901 (st)	1876 (sst)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [1]	1951	1874	1854
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ [2]	1958	1880	1851
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [3]	1962	1884	1865
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	2031	1931	1901

bei $\text{P}(\text{Alkyl})_3$ - und $\text{P}(\text{Aryl})_3$ -Liganden. Sie dürfte im Sinne einer kürzlich getroffenen Einteilung P-haltiger Liganden in Metallcarbonylen nach ihrer π -Acceptorstärke^[4] etwa der einer $\text{P}(\text{Aryl})_2$ -Gruppe entsprechen. Freies PH_3 zeigt in C_6D_6 ein Dublett bei $\tau = 9,13$ mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}} = 186,5 \text{ Hz}$ ^[5], flüssiges PH_3 : $J_{\text{P-H}} = 182,2 \pm 0,3 \text{ Hz}$ ^[6]. Die starke Vergrößerung von $J_{\text{P-H}}$ im Komplex steht mit dem aus den ν_{CO} -Frequenzen zu folgendernden entscheidenden Beitrag der Rückbindung Metall \rightarrow Phosphor zur Bindung von PH_3 nicht im Widerspruch.

Darstellung von (2):

Bei allen Operationen ist sorgfältig unter Schutzgas zu arbeiten. Bereits geringe Mengen Sauerstoff geben mit PH_3 explosive, bei Unterdruck selbstentzündliche Mischungen.

Ein Gramm (4,38 mmol) Tetracarbonyl-cyclopentadienylvanadin(I) (1) wird in einem 500-ml-Einhalsskolben, der mit zwei Hahnansätzen versehen ist, in 30 ml Tetrahydrofuran oder Benzol gelöst. Der eine Hahnansatz ist über einen Dreiweghahn mit einem Unterdruck- und einem Überdruckmanometer, der zweite mit einer 200-ml-Kühlfalle verbunden, die ca. 68 mmol mit flüssigem N_2 einkondensiertes PH_3 enthält. Unter guter Kühlung von Reaktionskolben (-78°C) und Kühlfalle (-196°C) wird mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, anschließend das System abgeschlossen und die Kühlung von Kolben und Falle entfernt. Nach völligem Verdampfen des PH_3 und Sättigung des Lösungsmittels mit ihm verbleibt noch ein geringer Überdruck von 10–30 Torr in der Apparatur. Man bestrahlt die Lösung 8 Std. mit UV-Licht (Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH., Hanau) unter kräftigem magnetischem Rühren und Abführung der von der UV-Lampe entwickelten Wärme.

Bei Beendigung der Umsetzung ist die ursprünglich orangefarbene Lösung braunrot geworden. Man verdrängt das gesamte Gas im Kolben durch N_2 , filtriert die Lösung über Filterwatte auf einer G3-Fritte und dampft im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 S neutral aktiv, Fa. Riedel, 5% H_2O) mit Hexan gereinigt. Nach unverbrauchtem (1) (gelbe Zone) folgt (2) als rote Zone, die für sich aufgefangen, im Vakuum eingedampft und aus Pentan umkristallisiert wird. Nach 5-stündigem Trocknen im Hochvakuum erhält man (2) in blättchenförmigen, rotbraunen Kristallen vom $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.) (Ausbeute ca. 45%). (2) ist in Benzol mit roter Farbe gut, in Hexan und Pentan orangefarbt mäßig gut löslich. Die Lösungen werden durch Luft in wenigen Minuten zersetzt.

Eingegangen am 11. September und 23. November 1967 [Z 673]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. E. Louis und Dipl.-Chem. R. J. J. Schneider
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. Hieber u. E. Winter, Chem. Ber. 97, 1037 (1964).

[2] E. O. Fischer u. R. J. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 537 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 569 (1967).

[3] R. Tsumura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1901 (1965).

[4] W. Strohmeier u. F. J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

[5] Nach Untersuchungen von C. G. Kreiter.

[6] R. M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc. 57, 888 (1961).

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erhielten wir nach ähnlichen Verfahren auch braunrotes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ vom $\text{Fp} = 72^\circ\text{C}$ ($\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 6,30$ (Int. 5), $\tau_{\text{PH}_3} = 6,76$ (Int. 3), C_6D_6 , $J_{\text{P-Mn-C}_5\text{H}_5} = 2,8 \text{ Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 327 \text{ Hz}$), blaßgelbes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ vom $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$ ($\tau_{\text{PH}_3} = 7,55$, C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 337,5 \text{ Hz}$), hellgelbes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$ vom $\text{Fp} = 36^\circ\text{C}$ ($\tau_{\text{PH}_3} = 7,85$

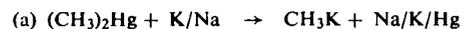
(ext. TMS), C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 365 \text{ Hz}$) sowie farbloses $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ [***] vom $\text{Fp} = 112^\circ\text{C}$ (Zers.) ($\tau_{\text{PH}_3} = 7,69$, C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 327 \text{ Hz}$) und farbloses $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ [***] vom $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$ ($\tau_{\text{PH}_3} = 7,49$, C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 341 \text{ Hz}$).

[***] W. Bathelt, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1968.

Darstellung und Struktur des Methylkaliums

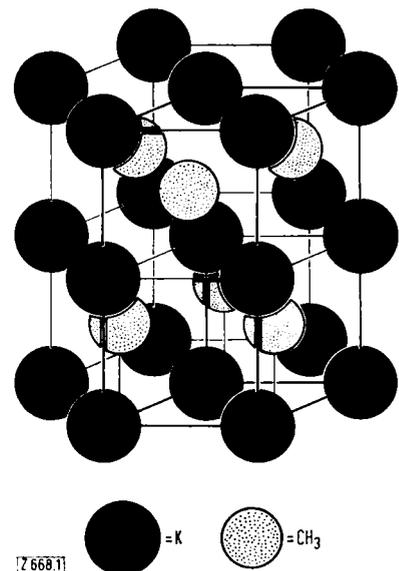
Von E. Weiss und G. Sauermann[*]

In Fortführung unserer Untersuchungen an Alkylverbindungen der Alkalimetalle^[1] konnten für CH_3K neue Darstellungsmethoden ausgearbeitet und seine Kristallstruktur ermittelt werden. Wir erhielten CH_3K (a) durch Umsetzung von in Pentan gelöstem Dimethylquecksilber mit einer flüssigen K-Na-Legierung im Überschuß und (b) durch die doppelte Umsetzung von in Äther gelöstem CH_3Li und K-tert.-Butylat bei -10°C .



Die Umsetzung von Alkyl lithium mit Alkali-tert.-Butylat in Hexan oder Heptan wurde bisher nur zur Darstellung von Na-Organen mit größeren Alkylresten verwendet und lieferte im Falle der K-Organen unreine Produkte^[2]. Wir fanden, daß die Reaktion auch in Äther ausgeführt werden kann und dann u.a. zur Darstellung von Methylkalium geeignet ist. Allerdings muß rasch und unter Kühlung gearbeitet werden, um eine Ätherspaltung durch das sehr reaktionsfähige CH_3K zu vermeiden. Außerdem wurde CH_3Li in geringem Überschuß verwendet, da Li-Alkyle auf ätherische Lösungen der höheren Alkalimetallalkyle stabilisierend wirken^[3]. Aus diesem Grunde enthalten die Produkte noch geringe Mengen an Li, sind aber röntgenographisch mit dem nach (a) dargestellten CH_3K identisch.

Die getrockneten Präparate sind stark pyrophore, farblose, mikrokristalline Kristallpulver, deren Röntgendiagramme hexagonal indizierbar sind mit den Gitterkonstanten $a_0 = 4,278$ und $c_0 = 8,288 \text{ \AA}$. Die Struktur ist vom NiAs-Typ (Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{mmc}$) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einer röntgenographischen Dichte von $1,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Während CH_3Li ^[4] und sehr wahrscheinlich auch CH_3Na ^[5] tetramere Struktureinheiten mit einem inneren Metalltetraeder und vier umgebenden Methylgruppen bilden, liegen beim CH_3K erstmalig isolierte Methylgruppen im Gitter vor, die jeweils trigonal-prismatisch von sechs nächsten K-Atomen

men umgeben sind. Auch im Falle des Äthylnatriums, das eine Schichtstruktur bildet, liegen isolierte Äthylgruppen vor^[5].

Da die H-Atome ein nur geringes Streuvermögen besitzen, ist ihre Lokalisierung schwierig. Zwei im IR-Spektrum des CH₃K (KBr-Preßlinge) beobachtete νC-H-Frequenzen bei 2805 und 2740 cm⁻¹ lassen eine trigonal-pyramidale Struktur der Methylgruppen vermuten, die demnach als Methylanionen in ein Kationengitter eingebaut sein dürften.

Eingegangen am 11. September und 18. November 1967 [Z 668]

[*] Prof. Dr. E. Weiss und Dipl.-Chem. G. Sauer mann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] VIII. Mitteilung über Metallalkylverbindungen. – VII. Mitteilung: E. Weiss u. R. Wolfrum, Chem. Ber. 101, 35 (1968).

[2] L. Lochmann, J. Pospišil u. D. Lim, Tetrahedron Letters 1966, 257.

[3] G. Wittig u. F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 91, 865 (1958).

[4] E. Weiss u. E. A. C. Lucken, J. organometallic Chem. 2, 197 (1964).

[5] E. Weiss u. G. Sauer mann, unveröffentlicht.

Deprotonierung von Glycinamid in einem ternären Kupfer(II)-Komplex^[1]

Von H. Sigel^[*]

In Cu²⁺-Peptiden und wohl auch in Cu²⁺-Proteinen spielt die deprotonierte Amidgruppe als Haftstelle für das Metallion eine wesentliche Rolle^[2a]. Die Deprotonierung der Amidgruppe in binären Cu²⁺-Peptiden und peptidartigen Komplexen wurde mehrfach studiert (vgl. z.B. ^[2]). Wir untersuchen die Deprotonierung einer solchen Gruppe in einem ternären Cu²⁺-Komplex, der also einem Enzym-Metallion-Substrat-Komplex ähnelt. Als Liganden wählten wir 2,2'-Bipyridyl (Bipy) und Glycinamid (HL).

Bei der Titration^[3] einer 1:1-Lösung von Cu²⁺ und Glycinamidhydrochlorid werden drei Protonen frei. Das erste stammt aus der Ammoniumgruppe des protonierten Glycinamids, das zweite aus der Amidgruppe und das dritte aus einer Hydratwassermolekel^[4]. Bei der Titration einer Lösung, die an Stelle von hydratisiertem Cu²⁺ den Cu²⁺-2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex enthält (dieser ist unter den Titrationsbedingungen zu mehr als 99,4% ausgebildet), werden nur zwei Protonen frei, von denen das zweite wiederum von der Deprotonierung der Amidgruppe herrührt. Die Freisetzung eines weiteren Protons unterbleibt, da sich in der engeren Koordinationssphäre eines derartig gebundenen Cu²⁺ keine Hydratwassermolekel mehr befindet.

Die Stabilitätsdifferenz

$$\log K_{\text{CuBipy}}^{\text{Cu}} - \log K_{\text{CuHL}}^{\text{Cu}} = -0,4$$

zwischen dem ternären und dem binären Cu²⁺-Komplex ist von der Größe, wie sie für die Anlagerung eines O-N-Liganden – die Amidgruppe koordiniert zunächst über den Sauerstoff^[2a] – an Cu²⁺-Bipy zu erwarten ist^[1,5]. Die Acidifi-

zierung des Protons der Amidgruppe ist im ternären Cu²⁺-Komplex zwar um 0,7 pK-Einheiten geringer als im binären Komplex, mit $\text{pK}_{\text{CuBipyHL}}^{\text{H}} = 7,71 \pm 0,06$ jedoch immer noch sehr groß. Die geringere Acidifizierung rührt zu einem großen Teil von der etwas geringeren Stabilität des ternären Komplexes her (vgl. auch^[1]).

Das wesentliche Ergebnis unserer Untersuchung ist somit, daß Cu²⁺, das bereits an einen Liganden gebunden ist, aber noch zwei hydratisierte Koordinationsstellen besitzt, mit einem weiteren, eine Amidgruppe enthaltenden Liganden koordinieren kann und dessen Amidgruppe noch im physiologischen pH-Gebiet zu deprotonieren vermag. Danach besteht die Möglichkeit, daß auch in Enzym-Cu²⁺-Substrat-Komplexen das Enzym wenigstens zum Teil über deprotonierte Protein-Amidgruppen koordiniert ist.

Stabilitäts- und Aciditätskonstanten des ternären Cu²⁺-2,2'-Bipyridyl-Glycinamid-Komplexes und des binären Cu²⁺-Glycinamid-Systems (I = 0,1; NaClO₄; T = 25 °C) [a,b].

$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{CuHL}$	$\log K_{\text{CuHL}}^{\text{Cu}} = 5,40 \pm 0,04$ [c]
$(\text{Cu-Bipy})^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Cu-Bipy-HL}$	$\log K_{\text{CuBipyHL}}^{\text{Cu}} = 5,01 \pm 0,02$
$\text{Cu-HL} \rightleftharpoons \text{Cu-L} + \text{H}^+$	$\text{pK}_{\text{CuHL}}^{\text{H}} = 7,01 \pm 0,04$
$\text{Cu-Bipy-HL} \rightleftharpoons \text{Cu-Bipy-L} + \text{H}^+$	$\text{pK}_{\text{CuBipyHL}}^{\text{H}} = 7,71 \pm 0,06$
$\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_x \rightleftharpoons \text{CuL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1} + \text{H}^+$	$\text{pK}_{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_x}^{\text{H}} = 8,07 \pm 0,06$
$\text{Cu}^{2+} + \text{Bipy} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Cu-Bipy-HL}$	$\log \beta = 13,0$ [d]
$\text{Cu}(\text{Bipy})_2 + \text{Cu}(\text{HL})_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cu-Bipy-HL}$	$\log X = 2,8$ [d,e]

[a] Die Aciditätskonstante von Glycinamid (HL) beträgt $\text{pK}_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}} = 8,04 \pm 0,02$.

[b] Angegeben sind die Durchschnittswerte mehrerer Titrations^[3], wobei wie in [1] beschrieben ausgewertet wurde.

[c] Aus Cu²⁺-Überschußtitrations (Cu²⁺:GlyNH₂ = 10:1) berechneten wir nach der in [5] beschriebenen Weise $\log K_{\text{CuHL}}^{\text{Cu}} = 5,36$.

[d] Nach [5] unter Verwendung der Werte in [6] berechnet.

[e] Statistisch zu erwartender Wert: 0,6; vgl. [5].

Eingegangen am 30. Oktober 1967 [Z 674]

[*] Priv.-Doz. Dr. Helmut Sigel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstraße 51, CH-4000 Basel (Schweiz)

[1] V. Mitteilung über ternäre Komplexe in Lösung. – IV. Mitteilung: H. Sigel u. B. Priejs, Helv. chim. Acta 50, 2357 (1967). – Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[2] [a] J. Peisach, P. Aisen u. W. E. Blumberg: The Biochemistry of Copper. Academic Press, New York, London 1966.

[b] A. Zuberbühler u. S. Fallab, Helv. chim. Acta 50, 889 (1967).

[3] Es wurde mit 2·10⁻² oder 0,1 N NaOH unter N₂ titriert. Wir verwendeten 20 oder 25 ml einer Lösung, die 3·10⁻⁴ oder 1,2·10⁻³ M an Glycinamidhydrochlorid und je nachdem auch an Cu²⁺ oder Cu²⁺-Bipy waren (I = 0,1; NaClO₄). Titriert wurde mit einem Metrohm-Potentiograph E 336 und UX-Glaselektroden.

[4] H. Erlenmeyer, U. Müller u. H. Sigel, Helv. chim. Acta 49, 681 (1966).

[5] H. Sigel, Chimia 21, 489 (1967).

[6] Stability Constants. Special Publication No. 17, The Chemical Society, London 1964.