

P-Atom und aliphatischen oder aromatischen Resten R und R' an den Ringatomen C-2, C-6 und C-4 sind in ihrem chemischen<sup>[1]</sup> und ihrem physikalischen<sup>[2]</sup> Verhalten besser mit elektronenreichen 6 $\pi$ -delokalisierten Arenen als mit 6 $\pi$ -delokalisierten Yliden vergleichbar. Wir haben jetzt die ersten  $\pi$ -Komplexe (2) solcher  $\lambda^5$ -Phosphorine mit Tricarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram synthetisiert (Tabelle 1).

Alle neuen Komplexverbindungen, die durch Erhitzen von (1) mit  $M(CO)_6$  oder  $M(CO)_3(CH_3CN)_3$  in Dioxan oder Benzol als an der Luft beständige orangerote bis gelbe Kristalle erhalten werden, liefern korrekte Elementaranalysen. In den Massenspektren liegen die  $M^+$ -Massenlinien selten über 15 %; man beobachtet CO- und  $M(CO)_3$ -Abspaltungen.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren beweisen durch die Hochfeldverschiebung der Protonen an C-3 und C-5 in jedem Fall, daß das zentrale  $\lambda^5$ -Phosphorin und nicht einer der peripheren Phenylreste der  $\pi$ -Donor ist. Durch die Komplexbildung zu (2) gelangen die äquivalenten Gruppen X von (1) ( $OCH_3$  oder F) in verschiedene chemische Umgebungen. Die chemische Verschiebung des  $^{31}P$  erfährt durch die Komplexbildung nur eine relative geringe Hochfeldverschiebung<sup>[3,4]</sup>. Die Carbonylgruppen am Metallatom geben sich durch ihre IR-Banden sowohl in Cyclohexan-Lösung als auch in KBr zu erkennen (siehe Tabelle 1).

Aus der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> von (2a) und (2i) ergibt sich, daß der  $\lambda^5$ -Phosphorinring bei der Komplexbildung eben bleibt. Der P—Cr-Abstand ist in (2a) relativ groß. Er wird beim Austausch der  $OCH_3$ -Gruppen am Phosphor gegen F-Atome und des Phenylrestes an C-4 gegen die *tert*-Butylgruppe [Verbindung (2i)] signifikant kleiner. Das hat sterische und elektronische Gründe, denn auch die Abstände P—(C-2)=P—(C-6) sind in (2i) kleiner als in (2a). Eine Röntgen-Strukturanalyse eines typischen Tricarbonylchrom-Ylid-Komplexes<sup>[6]</sup> liegt bisher nicht vor. Daher ist auch für die  $\lambda^5$ -Phosphorin-carbonylmittel-Komplexe (2) eine Entschlei-

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 59821-84-0 / (2b): 59821-86-2 / (2c): 59821-87-3 / (2d): 59821-88-4 / (2e): 59821-89-5 / (2f): 59821-90-8 / (2g): 59821-91-9 / (2h): 59821-92-0 / (2i): 59821-85-1.

[1] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).

[2] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth u. H. Kanter, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[3] J. Deberitz, Diplomarbeit, Universität Marburg 1969; H. Nöth u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2227 (1973).

[4] J. Deberitz u. H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2541 (1970); H. Vahrenkamp u. H. Nöth, ibid. 105, 1148 (1972).

[5] T. Debaerdemaeker, Angew. Chem. 88, 544 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 8 (1976).

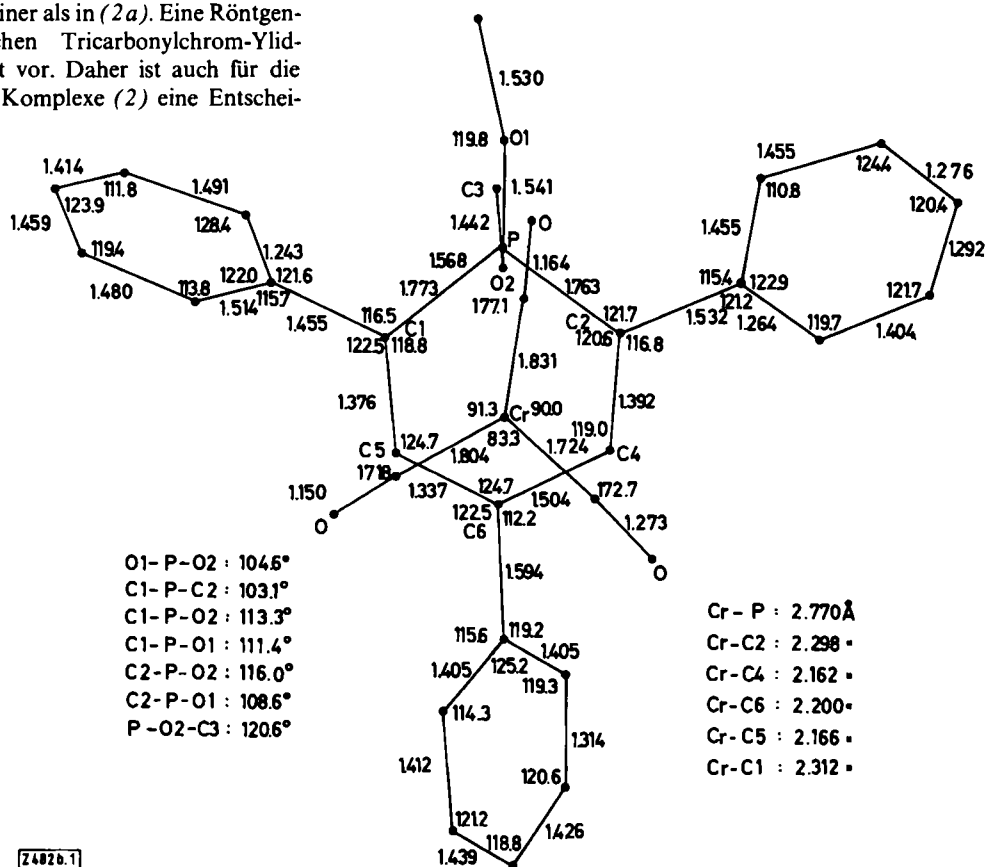
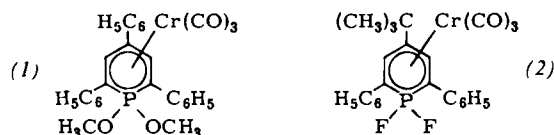
[6] J. C. Kotz u. D. G. Pedrotty, J. Organometal. Chem. 22, 434 (1970).

## Röntgen-Strukturanalyse von zwei $\pi$ -Komplexen von $\lambda^5$ -Phosphorinen mit Tricarbonylchrom

Von Tony Debaerdemaeker[\*]

Professor Erich Hückel zum 80. Geburtstag gewidmet

Wir haben Röntgen-Strukturanalysen der Tricarbonylchrom-Komplexe von 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (1)<sup>[1]</sup> und von 4-*tert*-Butyl-1,1-difluor-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (2)<sup>[1]</sup> durchgeführt.



[Z 482b.1]

Abb. 1. Röntgen-Strukturanalyse von (1).

dung darüber, ob und wie weit die Ylid- neben der Arenform am Grundzustand beteiligt ist, noch nicht möglich.

Eingegangen am 5. Mai 1976,  
in veränderter Form am 19. Mai 1976 [Z 482a]

[\*] Dr. T. Debaerdemaeker

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg  
neue Anschrift: Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, 7900 Ulm

(1) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $a=18.655$ ,  $b=15.550$ ,  $c=8.529$  Å,  $Z=4$ ; (2) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$  mit  $a=15.092$ ,  $b=12.442$ ,  $c=13.119$  Å,  $\beta=115.08^\circ$ ,  $Z=4$ . Die Reflexe der beiden Kristalle wurden auf einem automatischen Philips-Vierkreis-Diffraktometer (Mo-K $\alpha$ -Strahlung) gemessen. Die bei-

wesentlichen Ergebnisse und Daten sind den beiden Abbildungen zu entnehmen (Längenangaben in Å).

Eingegangen am 5. Mai 1976 [Z 482b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 59821-84-0 / (2): 59821-85-1.

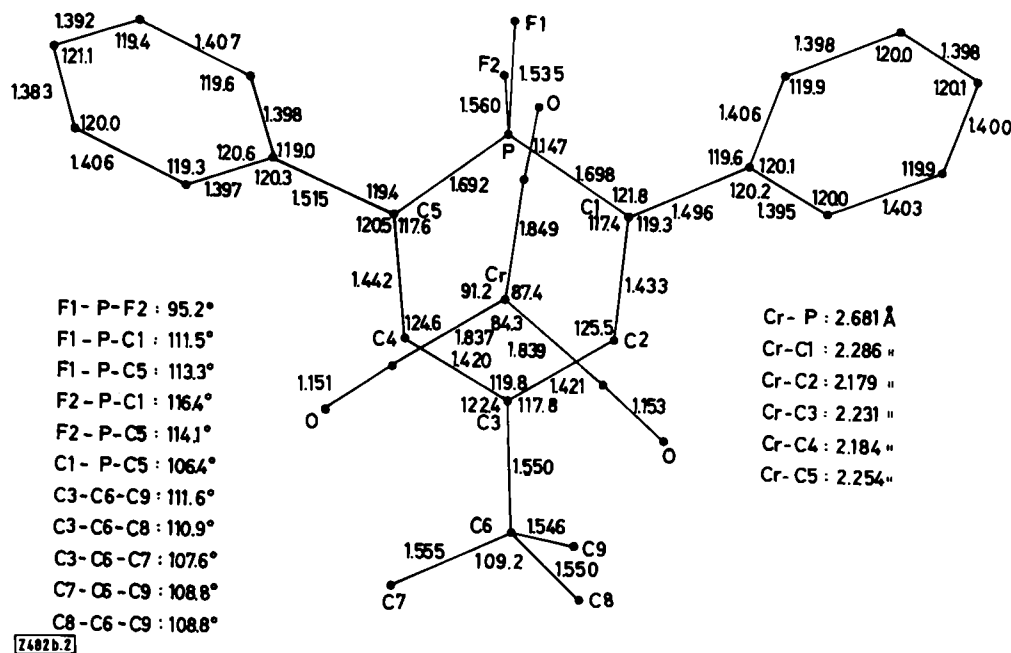


Abb. 2. Röntgen-Strukturanalyse von (2).

den Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (MULTAN<sup>(2)</sup>). Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem Endwert von  $R=11.4\%$  bzw.  $5.9\%$ . Alle

- [1] Synthese: M. Lückoff u. K. Dimroth, *Angew. Chem.* 88, 543 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 8 (1976). (1) und (2) werden in [1] als (2a) bzw. (2i) bezeichnet.  
 [2] J. P. Declercq, G. Germain, P. Main u. M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* 29, 231 (1973).

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Isolierung, Eigenschaften und Verteilung von  $\beta_2$ -Mikroglobulinen** bilden das Thema eines Aufsatzes von I. Berggård. Diese Proteine sind mit den leichten Ketten der Histokompatibilitäts(HL-A)-Antigene identisch. Sie lassen sich leicht aus dem Urin von Individuen isolieren, deren Niere einen Resorptionsdefekt aufweist. Physikalisch-chemische und chemische Versuche zeigen, daß sie in Aminosäurezusammensetzung sowie Sekundär- und Tertiärstruktur isolierten Immunglobulin-Domänen sehr ähnlich sind. Sie kommen in freier Form in verschiedenen Körperflüssigkeiten vor, als Untereinheiten der HL-A-Antigene auf Zelloberflächen. Ein Teil scheint auf Zell-

oberflächen außerdem noch in anderer Weise gebunden zu sein, da die Zahl der  $\beta_2$ -Mikroglobulin-Moleküle die der HL-A-Antigene übertrifft. [ $\beta_2$ -Mikroglobulins: Isolation, Properties, and Distribution. *Fed. Proc.* 35, 1167-1170 (1976); 49 Zitate]

[Rd 872 -R]

**Über Struktur und Bedeutung von  $\beta_2$ -Mikroglobulin** referiert B. A. Cunningham. Besonders wichtig ist der Befund, daß dieses Protein in seiner Aminosäuresequenz den konstanten Regionen beider Klassen von leichten Ketten der Immunglobuline sowie den konstanten Homologie-Regionen von mindestens drei der schweren Ketten homolog ist.  $\beta_2$ -Mikroglobuline finden sich außer beim Menschen auch bei anderen Vertebraten. Wahrscheinlich entstand das Gen für  $\beta_2$ -Mikroglobulin aus einem Vorläufer, der durch Verdopplung Anlaß zum Entstehen der leichten und schweren Ketten der Immunglobuline gab. Die weite Verbreitung von  $\beta_2$ -Immunglobulin auf der