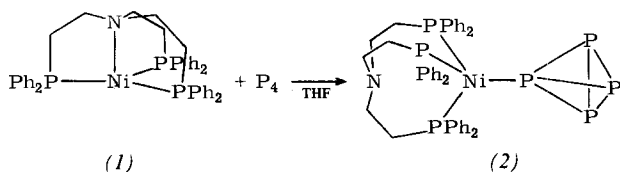


# tetrahedro-Tetraphosphor als einzähniger Ligand in einem Nickel(0)-Komplex

Von Paolo Dapporto, Stefano Midollini und Luigi Sacconi<sup>[\*]</sup>

Ginsberg und Lindsell nahmen an, daß die P<sub>4</sub>-Einheit in einigen Rhodium-Komplexen vorkommt, doch konnte nicht geklärt werden, wie P<sub>4</sub> dort gebunden ist<sup>[1]</sup>. Wir haben jetzt den Nickel(0)-Komplex (2) synthetisiert und charakterisiert, der als Liganden tetrahedro-Tetraphosphor (P<sub>4</sub>) neben dem tertiären Phosphan Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]amin (np<sub>3</sub>) enthält. P<sub>4</sub> ist mit dem Metallatom über ein Phosphoratom verknüpft. Der Komplex [(np<sub>3</sub>)Ni(P<sub>4</sub>)] (2) fällt bei der Umsetzung des trigonal-pyramidalen Nickel(0)-Komplexes (1)<sup>[2]</sup> mit weißem Phosphor in Tetrahydrofuran (THF) aus. Das gelbbraune (2) ist diamagnetisch, nur wenig luftempfindlich und in allen üblichen organischen Solventien unlöslich.



Eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> ergab, daß das Nickelatom annähernd tetraedrisch von den drei Phosphoratomen des np<sub>3</sub>-Liganden und einem Phosphoratom der P<sub>4</sub>-Einheit umgeben ist (Abb. 1). Das Stickstoffatom ist nicht an das Metall gebunden (Ni...N = 3.09 Å). Der Ni—P1-Abstand ist ca. 0.2 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien; dieser Abstand legt eine d<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Wechselwirkung zwischen Nickel und Phosphor nahe. Das Nickelatom scheint eine 18-Elektronenkonfiguration zu erreichen.

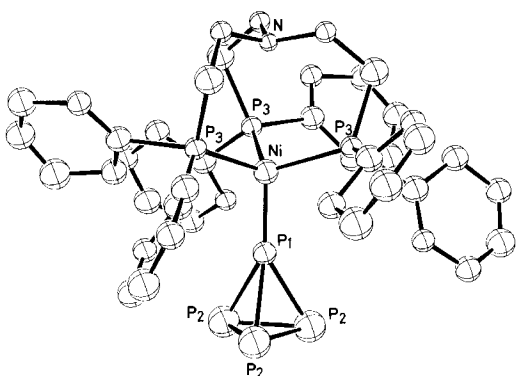


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von [(np<sub>3</sub>)Ni(P<sub>4</sub>)] (2). Bindungslängen: Ni P1 = 1.99(1), Ni P3 = 2.24(2), P1 P2 = 2.20(3), P2 P2 = 2.09(3) Å; Bindungswinkel: P1 Ni P3 = 109.7(7), P3 Ni P3 = 109.3(7), P2 P1 P2 = 56.8(10)°.

## Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter N<sub>2</sub> und in sauerstofffreiem THF durchgeführt. Eine Lösung von 120 mg (1 mmol) weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) in 50 ml THF wurde bei ca. 0 °C innerhalb von 15 min zu einer Lösung von 710 mg (1 mmol) (1) in 120 ml THF gegeben. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit THF gewaschen und im N<sub>2</sub>-Strom bei Raumtemperatur getrocknet; Ausbeute ca. 70%.

Eingegangen am 12. Februar 1979 [Z 231]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52633-73-5 / (2): 70355-51-0.

[\*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. P. Dapporto, Dr. S. Midollini  
Istituto di Chimica Generale e Inorganica  
dell'Università, Laboratorio CNR  
Via J. Nardi, 39, I-50132 Firenze (Italien)

[1] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, J. Am. Chem. Soc. 93, 82 (1971).

[2] L. Sacconi, C. A. Ghilardi, C. Mealli, F. Zanobini, Inorg. Chem. 14, 1380 (1975).

[3] Rhomboedrisch, Raumgruppe R3; *a* = 10.76 Å, *α* = 108.6°; *V* = 1061 Å<sup>3</sup>; *Z* = 1; 296 symmetrieunabhängige Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)]; automatisches Diffraktometer Philips PW 1100, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator; Lösung durch Schweratommethoden (Programm X-ray 77) und Verfeinerung bis *R* = 0.089.

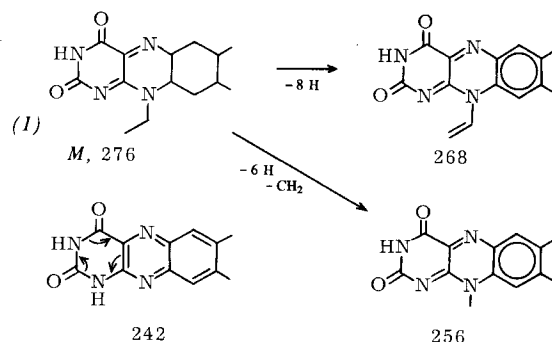
## Thermische Erzeugung von Pteridinen und Flavinen aus Aminosäuregemischen

Von Bettina Heinz, Walter Ried und Klaus Dose<sup>[\*]</sup>

Professor Hermann Hartmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der thermischen Behandlung von Aminosäuregemischen<sup>[1]</sup> entstehen neben höhermolekularen Produkten heterocyclische Begleitsubstanzen, die bisher nicht identifiziert werden konnten. Außerdem wurde häufig eine lebhafte, blaue Fluoreszenz beobachtet<sup>[1b]</sup>.

Um die Struktur der Heterocyclen aufzuklären, erhitzen wir äquimolare Gemische aus je drei der folgenden sechs Aminosäuren Glycin, Alanin, Valin, Lysin, Asparagin- und Glutaminsäure im Ölbad (4–6 h, 160–200 °C) oder im Metallbad (1–2 h, 180–350 °C) (vgl. [1a]). Die UV-Absorptionsspektren des stark blau bis grün fluoreszierenden Materials (*λ*<sub>max</sub> ca. 250, 320–390, 450 nm) und die Fluoreszenzspektren (*λ*<sub>anf.</sub> 365 nm, *λ*<sub>em.</sub> 420–480 nm) sowie chromatographische Untersuchungen (Cellulose, Silicagel, Aluminiumoxid, Sephadex G 15 und Zipax-Ionenaustauscher für HPLC) des durch Dialyse und fraktionierende Extraktion aufgearbeiteten Materials gaben wesentliche Hinweise auf Pterinderivate. Auch chemische Reaktionen (Murexidreaktion, Kuppelung an diazotierte Sulfanilsäure, Farbreaktion mit Polywolframphosphorsäure) stützten diese Hinweise.



Durch Massenspektroskopie gelang es uns, definierte Pteridine nachzuweisen; es konnten Molekülionen und charakteristische Fragmente von (hydrierten) Oxo-pteridinen und Amino-oxopteridinen (z. B. Lumazin, Xanthopterin und Isoxanthopterin) identifiziert werden. Bei Probe 1 ließ sich ausgehend von einer starken Molekülmassenlinie bei *m/e* = 241 und einer schwächeren bei *m/e* = 256 das Zerfallsmuster eines Lumichrom-Derivates (1) verfolgen (siehe Tabelle 1). Zum Vergleich dienten Spektren aus der Literatur<sup>[2,3]</sup> und von authentischen Proben.

Zur weiteren Charakterisierung der Proben diente nach alkalischer Hydrolyse die Gelfiltration des Hydrolysates über

[\*] Prof. Dr. W. Ried [†], Dipl.-Chem. B. Heinz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Laboratorium Niederrad  
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70  
Prof. Dr. K. Dose  
Institut für Biochemie der Universität  
Becherweg 30, D-6500 Mainz

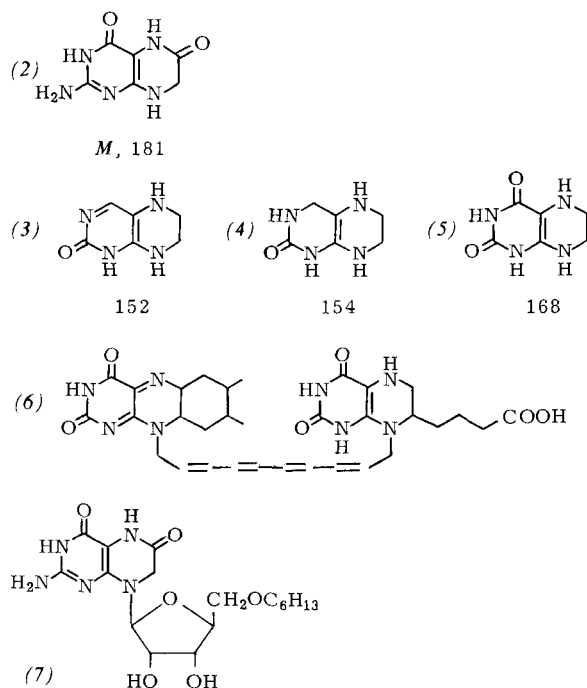
[†] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Ergebnisse der Thermolyseversuche. Das Ausgangsmaterial wurde im Ölbad geschmolzen (180 °C, 6 h; Probe 3 unter N<sub>2</sub>). Die Verbindungen (1), (6) und (7) wurden durch Gelfiltration (Sephadex G-15) isoliert.

Probe	Ausgangs- material (1:1:1)	Aufarbeitung	Massenspektren (70 eV, 200 °C)	Isolierte Verbindung (Mol.-Gew. osmometrisch)
1	Lys Asp Gly	Schmelze in Wasser aufnehmen, Lösung filtrieren, Filtrat dialysieren, Schlauchinhalt einengen und gefriertrocknen. Rohprodukt in wenig Wasser aufnehmen, über Cellulose säulenchromatographieren, Eluat einengen, gefriertrocknen und im Vakuum bei 60 °C über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> trocknen	[a] <i>m/e</i> = 28 (2%), 256 (4), 242 (15), 241 (70), 227 (5), 199 (10), 171 (52), 170 (23), 156 (32), 147 (18), 146 (18), 145 (15), 144 (14), 143 (14), 142 (23), 129 (24), 126 (18), 122 (72), 117 (23), 99 (15), 85 (8), 82 (8), 74 (8), 60 (66), 45 (52), 44 (100), 43 (100)	(1) 276
2	Lys Asp Gly	Schmelze in Wasser aufnehmen, Lösung filtrieren, Rückstand mit 6 N NaOH 5 h hydrolisieren; Hydrolysat durch Säulenchromatographie an Cellulose reinigen, Eluat einengen, gefriertrocknen und im Vakuum bei 60 °C über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> trocknen	[b] <i>m/e</i> = 181 (10%), 180 (16), 179 (15), 152 (43), 138 (22), 96 (45), 69 (27), 55 (42) [c] <i>m/e</i> = 168 (24%), 167 (30), 154 (20), 153 (23), 152 (42), 151 (23), 124 (13), 123 (14), 96 (45), 69 (28), 44 (100), 28 (50), 27 (37)	(6) 634 (?)
3	Lys Ala Gly	Aufarbeitung wie bei Probe 1	[d] <i>m/e</i> = 181 (8%), 152 (26), 138 (15), 96 (42), 69 (30), 55 (47)	(7)

[a] Nur auszugsweise wiedergegeben. [b] Isolierte Zerfallsreihe von Dihydroxanthopterin (2) (oder Dihydroisoxanthopterin). [c] Isolierte Zerfallsreihe der partiell hydrierten Oxo-pteridine (3)–(5) (vgl. [2]). [d] Isolierte Zerfallsreihe von Dihydroxanthopterin (2) (oder Dihydroisoxanthopterin); vgl. Probe 2.

eine Sephadex-G15-Säule mit destilliertem Wasser. Bei 280 nm traten im wesentlichen zwei Peaks auf; der zweite Peak bestand aus Stoffen, die vergleichbare Elutionsvolumina und Fluoreszenzfarben wie unter gleichen Bedingungen untersuchtes Xanthopterin, Isoxanthopterin und Lumazin ergaben.



Die UV-Spektren der Eluate wurden mit denen von authentischen Proben verglichen und zeigten übereinstimmende Absorptionsbanden. Die eingengten Eluate wurden im Vakuum bei 60 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und elementaranalysiert. Aus den Proben 1, 2 und 3 konnten die Verbindungen (1), (6) und (7) isoliert werden.

Präparativ lassen sich viele Pteridinderivate nach der klassischen Methode von Isay<sup>[4]</sup> durch Schmelzkondensation aus 4,5-Diaminopyrimidinen und Dicarbonylverbindungen herstellen. Unter präbiotischen Bedingungen könnte sich das Pteridingerüst aus Aminosäuren und den aus NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erhältlichen Verbindungen Allophansäure, Guanidinomeisensäure, Biuret und Guanidinoformamidin bilden.

Wegen der besonderen Reaktivität der Aminosäuren vermuten wir, daß die oben beschriebenen Gemische („Pteridin-Proteinoide“ und „Flavo-Proteinoide“) eine zentrale Bedeutung in der Lebensentstehung haben. Im Gegensatz zu thermisch unbehandelten Aminosäuregemischen sind sie als Nährböden für Mikroorganismen besonders effektiv.

Eingegangen am 1. Dezember 1978,  
in geänderter Fassung am 25. April 1979 [Z 230]

- [1] a) S. W. Fox, *Science* 132, 200 (1960); S. W. Fox, K. Harada, *ibid.* 133, 1923 (1961); b) K. Heyns, K. Pavel, *Z. Naturforsch. B* 12, 97, 109 (1957).  
[2] T. Goto, A. Tatamatsu, S. Matsuura, *J. Org. Chem.* 30, 1844 (1965).  
[3] J. Clark, F. S. Yates, *Org. Mass Spectrom.* 5, 1419 (1971); P. Brown, C. L. Hornbeck, J. R. Cronin, *ibid.* 6, 1383 (1972); R. Tümmeler, K. Steinfelder, E. C. Owen, D. W. West, *ibid.* 5, 41 (1971).  
[4] O. Isay, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 39, 250 (1906).

## Asymmetrische Epoxidierung einfacher Olefine mit einem optisch aktiven Molybdän(vi)-peroxokomplex<sup>[\*\*]</sup>

Von Henri B. Kagan, Hubert Mimoun, Christoph Mark und Volker Schurig<sup>[\*]</sup>

Die Bedeutung der chiralen Epoxide in Biochemie und synthetischer Chemie erfordert einfache Methoden des Zugangs zu dieser Verbindungsklasse. Die abiotische asymmetrische Epoxidierung prochiraler Olefine wurde bisher mit optisch aktiven Persäuren (optische Ausbeuten 0,6–7,5%<sup>[1a]</sup>), mit achiralen Hydroperoxiden in Gegenwart optisch aktiver Metallkomplekkatalysatoren (5–44%<sup>[1b]</sup>) und mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Phasentransferkatalyse mit quaternierten Alkaloiden (25%<sup>[1c]</sup>) durchgeführt. Diese Reaktionen gelingen nur mit aktivierten CC-Doppelbindungen (Styrole, Allylalkohole, konjugierte Ketone, Chinone). Wir beschreiben hier eine

[\*] Prof. Dr. H. B. Kagan  
Laboratoire de Synthèse Asymétrique, LA CNRS 040255-02  
Université de Paris Sud  
F-91405 Orsay Cédex (Frankreich)  
Dr. H. Mimoun  
Laboratoire d'Oxydation, Institut Français du Pétrole 4,  
avenue du Bois Préau  
F-92502 Rueil-Malmaison (Frankreich)  
Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. C. Mark  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Teil der geplanten Dissertation von C. Mark. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. C. M. dankt der Carl-Duisberg-Stiftung für ein Auslandsstipendium.