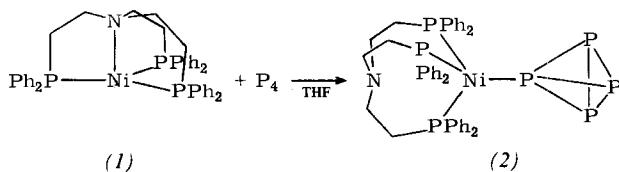


tetrahedro-Tetraphosphor als einzähniger Ligand in einem Nickel(0)-Komplex

Von Paolo Dapporto, Stefano Midollini und Luigi Sacconi^{†,1}

Ginsberg und Lindsell nahmen an, daß die P_4 -Einheit in einigen Rhodium-Komplexen vorkommt, doch konnte nicht geklärt werden, wie P_4 dort gebunden ist^[1]. Wir haben jetzt den Nickel(0)-Komplex (2) synthetisiert und charakterisiert, der als Liganden tetrahedro-Tetraphosphor (P_4) neben dem tritierten Phosphan Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]amin (np_3) enthält. P_4 ist mit dem Metallatom über ein Phosphoratom verknüpft. Der Komplex $[(np_3)Ni(P_4)]$ (2) fällt bei der Umsetzung des trigonal-pyramidalen Nickel(0)-Komplexes (1)^[2] mit weißem Phosphor in Tetrahydrofuran (THF) aus. Das gelbbraune (2) ist diamagnetisch, nur wenig lufstempfindlich und in allen üblichen organischen Solventien unlöslich.



Eine Röntgen-Strukturanalyse^[3] ergab, daß das Nickelatom annähernd tetraedrisch von den drei Phosphoratomen des np_3 -Liganden und einem Phosphoratom der P_4 -Einheit umgeben ist (Abb. 1). Das Stickstoffatom ist nicht an das Metall gebunden ($Ni \dots N = 3.09 \text{ \AA}$). Der $Ni - P_1$ -Abstand ist ca. 0.2 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien; dieser Abstand legt eine $d_{\pi} - d_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen Nickel und Phosphor nahe. Das Nickelatom scheint eine 18-Elektronenkonfiguration zu erreichen.

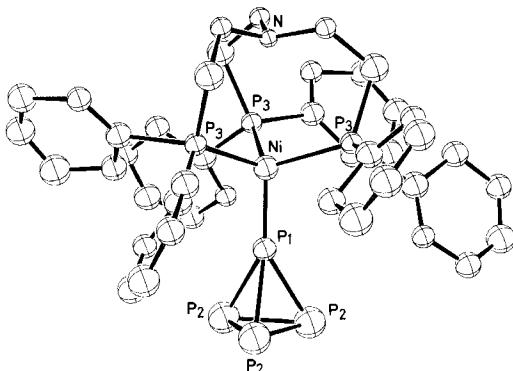


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von $[(np_3)Ni(P_4)]$ (2). Bindungslängen: Ni-P1 = 1.99(1), Ni-P3 = 2.24(2), P1-P2 = 2.20(3), P2-P2 = 2.09(3) Å; Bindungswinkel: P1-Ni-P3 = 109.7(7), P3-Ni-P3 = 109.3(7), P2-P1-P2 = 56.8(10)°.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter N_2 und in sauerstofffreiem THF durchgeführt. Eine Lösung von 120 mg (1 mmol) weißem Phosphor (P_4) 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_2 -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; $a = 10.76 \text{ \AA}$, $\alpha = 108.6^\circ$; $V = 1061 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$; 296 symmetrieeinabhängige Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]; automatisches Diffraktometer Philips PW 1100, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; Lösung durch Schweratommethode (Programm X-ray 77) und Verfeinerung bis $R = 0.089$.

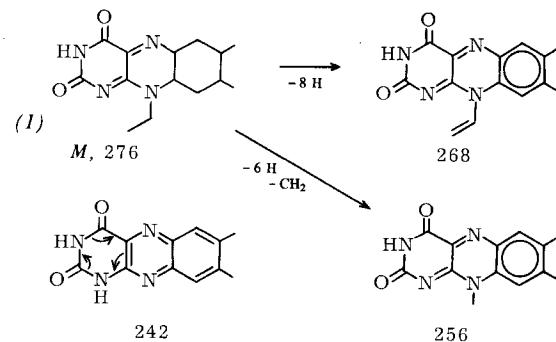
Thermische Erzeugung von Pteridinen und Flavinen aus Aminosäuregemischen

Von Bettina Heinz, Walter Ried und Klaus Dose^{†,1}

Professor Hermann Hartmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der thermischen Behandlung von Aminosäuregemischen^[1] entstehen neben höhernmolekularen Produkten heterocyclische Begleitsubstanzen, die bisher nicht identifiziert werden konnten. Außerdem wurde häufig eine lebhafte, blaue Fluoreszenz beobachtet^[1a].

Um die Struktur der Heterocyclen aufzuklären, erhitzten 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-Absorptionspektren des stark blau bis grün fluoreszierenden Materials (λ_{max} ca. 250, 320–390, 450 nm) und die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{anr.}}$ 365 nm, $\lambda_{\text{em.}}$ 420–480 nm) sowie chromatographische Untersuchungen (Cellulose, Silicagel, Aluminiumoxid, Sephadex G 15 und Zipax-Ionenaustrauscher für HPLC) des durch Dialyse und fraktionierende Extraktion aufgearbeiteten Materials gaben wesentliche Hinweise auf Pteridinderivate. Auch chemische Reaktionen (Murexidreaktion, Kupplung an diazierte Sulfanilsäure, Farbreaktion mit Polywolframophosphorsäure) stützten diese Hinweise.



Durch Massenspektroskopie gelang es uns, definierte Pteridine nachzuweisen; es konnten Molekülionen und charakteristische Fragmente von (hydrierten) Oxo-pteridinen und Amino-oxo-pteridinen (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^[2,3] 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.