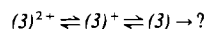


Der 30-Valenzelektronen-Komplex $(3)^{2+}$ ist der erste von einem Diborabenzol-Derivat abgeleitete Tripeldecker-Komplex und zugleich der erste mit einem schwereren Übergangsmetall. Er hat eine bei 8-Ecken-*closo*-Polyedern bisher nicht beobachtete hexagonal-bipyramidale Struktur (Tabelle 1)^[6]. Die Bindungen im C_4B_2 -Ring sind im Sandwich-Komplex $(C_5H_5)_2Co[MeB(C_2H_5)_2BMe]$ ^[7] kürzer als im Tripeldecker-Komplex $(3)^{2+}$ (C—C 142 vs. 144 pm, B—C 151 vs. 154 pm).

Tabelle 1. Strukturdaten von $(3)^{2+}$.

$C_4B_2Rh_2$ -Polyeder			
C—C	144 pm	Rh—C	227 pm
C—B	154 pm	Rh—B	233 pm
\angle CBC	113°	Rh—Rh	344.4 pm
Rh(C_5Me_5)			
C—C	143 pm	Rh—C	216 pm
C—C _{Me}	149 pm		

Der Komplex $(3)^{2+}$ lässt sich elektrochemisch in Acetonitril zum 31-Elektronen-Kation $(3)^+$ reduzieren (reversibler Einelektronenübergang bei $E_{1/2} = -0.645$ V vs. SCE. Weitere Reduktion zum 32-Elektronen-Neutralkomplex (3) (kathodisches Peakpotential -1.18 V; nachweisbare Rückoxidation ab 2 Vs⁻¹ Spannungsgeschwindigkeit) verursacht schnellen nachfolgenden Zerfall^[8].



Arbeitsvorschrift

a) 56 mg (0.16 mmol) $(2)^{[7]}$ und 50 mg (0.08 mmol) $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ werden in 5 cm³ CH_2Cl_2 mit 100 mg (0.75 mmol) $AlCl_3$ versetzt. Wenn die Farbe nach 15 min von Dunkelrot nach Gelb umgeschlagen ist, wird bei 0 °C mit 10 cm³ Et_2O , dann mit 10 cm³ H_2O versetzt. Phasentrennung, Fällung mit 55 mg (0.35 mmol) NH_4PF_6 in 1 cm³ H_2O und Umkristallisieren aus Aceton/ Et_2O gibt 106 mg (76%) analysenreines $(3) \cdot (PF_6)_2$, Zers. ≥ 320 °C.

b) Zu 50 mg (0.15 mmol) $(2)^{[7]}$ in 5 cm³ CH_2Cl_2 gibt man bei -80 °C 1 cm³ CF_3COOH und lässt in 16 h auf Raumtemperatur erwärmen. Aufarbeitung wie unter a) ergibt 61 mg (93.5%) $(3) \cdot (PF_6)_2$.

¹H-NMR (CD_3NO_2 , int. TMS): $\delta = 0.91$ (s, 6 H, BMe), 1.91 (s, 30 H, C_5Me_5), 5.76 (s, 4 H, $C_4B_2H_4$). ¹¹B-NMR (CD_3NO_2 , ext. $BF_3 \cdot Et_2O$): $\delta = 8$ (breit).

Eingegangen am 10. November 1980 [Z 752]

[1] a) R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.* 28, 47 (1979); b) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18, 301 (1980).

[2] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).

[3] Beispiele: [1b] und D. E. Brennan, W. E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3399 (1979).

[4] a) Theoretische Begründung: J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3219 (1976); b) Strukturdaten: [1b].

[5] Vgl. Herstellung von $(C_5H_5)_2Co[MeB(C_2H_5)_2BMe]$ [7]; noch unveröffentlicht.

[6] Röntgen-Strukturanalyse von $(3) \cdot (PF_6)_2$: monoklin mit $a = 878.4(7)$, $b = 1653(2)$, $c = 1183.3(8)$ pm, $\beta = 106.83(5)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, 1565 Diffraktometerdaten (Syntax-P3), $2\theta \leq 42^\circ$, ω -Scan, λ -Mo K_{α} = 71.069 pm, Graphitmonochromator, $\mu = 11.7$ cm⁻¹; Lösung: direkte Methoden (Shel-XTL); Verfeinerung (Syntax-EXTL): volle Matrix, $R_1 = 0.046$. Das Kation $(3)^{2+}$ hat kristallographische Inversionssymmetrie; die besten Ebenen durch den C_5Me_5 -Ring und den C_4B_2 -Ring sind innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit parallel. Die PF_6 -Ionen sind fehlgeordnet.

[7] G. E. Herberich, B. Heßner, S. Beswetherick, J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* 192, 421 (1980).

[8] Cyclische Voltammetrie in Acetonitril/0.1 M $[NBu_4]PF_6$. Die Elektronenzahl der ersten Reduktion wurde durch Vergleich der polarographischen Stufenhöhe mit der von $[Co(C_5H_5)_2]I$ bei bekannten Konzentrationen bestimmt. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Kölle für diese Messungen.

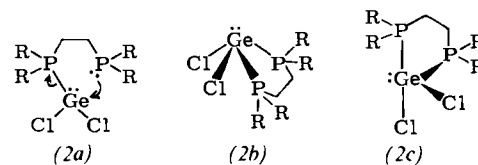
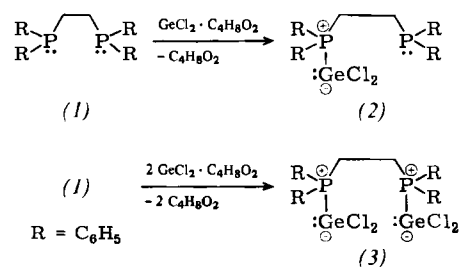
P,P,P,P-Tetraphenylethylendiphosphan-dichlorgermandiyl:

Ein fluktuierendes Phosphorylid^[**]

Von Wolf-Walther du Mont, Gero Rudolph und Norbert Bruncks^[*]

Die kinetische Labilität bestimmter Phosphorylide, Phosphanchalkogenide und Halogenphosphonium-Ionen R_3PX ($X = GeCl_2^{[1]}$, $SnCl_2^{[2]}$, $Te^{[3]}$, Br^+ , I^+ ^[3a]) in Gegenwart von nicht-kordiniertem Phosphan R_3P ist erst seit kurzem bekannt. Der schon bei Raumtemperatur in den ¹H- und ³¹P-NMR-Zeitskalen rasche Transfer von Teilchen schwerer Hauptgruppenelemente mit Elektronensextett zwischen Phosphanen kann adäquat als Redoxreaktion am Phosphor oder als „Ligandenaustausch“ an I^+ , Te^0 , Sn^{II} usw. beschrieben werden. So erhielten Scherer et al. durch Tellurtransfer an einem Diazadiphosphetidin-Derivat ein fluktuierendes Redoxsystem^[3d], bei dem im Kristall allerdings diskrete P^{III} - und P^V -Einheiten vorliegen^[4]. Wir berichten über das erste fluktuierende Ylid, in dem die „carbenanalogue“ Dichlorgermandiyl-Gruppe selbst bei -80 °C in Lösung noch beweglich ist.

P,P,P,P-Tetraphenylethylendiphosphan (1) reagiert mit dem $GeCl_2$ -Dioxan-Komplex je nach Mengenverhältnis zum 1:1-Komplex (2) oder zum 1:2-Komplex (3). Beide sind in Benzol monomer löslich und geben in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren jeweils ein Signal. Während für (3) das ³¹P-Singulett bei $\delta = -7$ mit der Doppelylidstruktur in Einklang ist, bleiben im Fall des merklich verbreiterten ³¹P-NMR-Signals von (2) bei $\delta = -10.2$ mehrere strukturelle Möglichkeiten. Da selbst bei -80 °C in $[D_8]$ Toluol nur ein (recht scharfes) Signal auftritt, liegen außer der Übertragung der Ylidfunktion zwischen den Phosphangruppen wie in (2a) auch noch die Chelatkomplexstrukturen (2b) mit tetragonal-pyramidaler Ligandenanordnung am Ge^{II} oder (2c) mit pseudo-trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung nahe.



Im Fall (2c) würde die Äquilibrierung der Phosphanfunktionen im ³¹P-NMR-Spektrum noch Pseudorotation am Germanium implizieren.

Eine lineare Cl—Ge—Cl-Anordnung für (2) kommt aufgrund der IR-Daten nicht in Frage. Zur Klärung des Pro-

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont

Fachbereich Chemie der Universität
Ammerländer Heerstraße 67–99, D-2900 Oldenburg

Dr. G. Rudolph, Dipl.-Chem. N. Bruncks
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

blems wurde eine Röntgen-Strukturanalyse an (2) durchgeführt^[5]. Die vorliegenden Daten zeigen, daß die Koordinationssphäre um Germanium als verzerrte trigonale Bipyramide (2c) zu beschreiben ist; die Ge—P-Abstände sind aber derart verschieden (Ge—P_{eq}=251 pm, wie in (C₆H₅)₃PGeCl₂^[6]; Ge—P_{ax}=334 pm, etwas kürzer als der van-der-Waals-Abstand), daß die Äquilibrierung der Phosphoratome in Lösung durch Fluktuieren der P—Ge-Ylids (2a) oder durch Pseudorotation des Chelatkomplexes zu erklären ist.

Arbeitsvorschrift

Zu 1.25 g (5.4 mmol) GeCl₂·Dioxan in 30 cm³ Toluol werden 2.15 g (5.4 mmol) (1) gegeben. Nach 1 h werden Lösungsmittel und Dioxan abgezogen. Das bereits recht reine (2) (2.9 g, 100%) wird aus Toluol umkristallisiert. Zers.-P. ≥ 250 °C, korrekte Analysendaten liegen vor. IR (Nujol/CsI): ν=270 s, 305 vw, 335 s cm⁻¹ (PGeCl₂); ¹H-NMR (C₆D₆): δ=2.3 (m); ³¹P-NMR (C₆D₅-CD₃): δ=298 K: -10.2 (br.), 193 K: -10.8.

Eingegangen am 4. Juli 1980 [Z 754]

- [1] W.-W. du Mont, G. Rudolph, Chem. Ber. 109, 3419 (1976).
 [2] W.-W. du Mont, B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem. 441, 86 (1978).
 [3] a) W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, J. Organomet. Chem. 113, C35 (1976); b) D. H. Brown, R. J. Cross, D. Millington, ibid. 125, 219 (1977); c) D. Keat, D. G. Thompson, ibid. 141, C13 (1977); d) O. J. Scherer, G. Schnabl, Angew. Chem. 89, 500 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 486 (1977).
 [4] S. Pohl, Z. Naturforsch. B 33, 610 (1978).
 [5] N. Bruncks, W.-W. du Mont, J. Pickardt, Chem. Ber., im Druck.
 [6] N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin, O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1975, 812; Chem. Abstr. 83, 69491s (1975).

Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Liganden eines ternären ATP-Cu²⁺-Phenanthrolin-Komplexes

Von William S. Sheldrick^[*]

Ternäre Komplexe von Metallionen spielen eine bedeutende Rolle im biologischen Geschehen, z. B. als Enzym-Metallion-Substrat-Komplexe. Obwohl der enzymatische Phosphattransfer in den meisten Fällen ein divalenten Metallion M²⁺ benötigt – unter physiologischen Bedingungen Mg²⁺ – und ternäre Enzym-M²⁺-ATP-Komplexe an dieser Reaktion beteiligt sind, konnte noch von keinem ternären ATP-Komplex die Struktur aufgeklärt werden. Auch von binären Metallion-ATP-Komplexen ist keine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt worden. Auf der Basis von ¹H-NMR-Untersuchungen^[1] an den Modellsystemen Cu(ATP)(bpy)²⁻ [bpy=2,2'-Bipyridyl] und M(ATP)(phen)²⁻ [M²⁺=Mg²⁺, Zn²⁺; phen=1,10-Phenanthrolin], die wesentlich stabiler als die entsprechenden binären Komplexe M(ATP)²⁻ sind, wurde eine Metallionen-verbrückte Konformation für diese Addukte vorgeschlagen, die eine Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin und der Adeninkomponente ermöglicht. In diesem Strukturvorschlag koordiniert das Metallion die β- und γ-Phosphatsauerstoffatome von ATP. Wir haben jetzt den ternären Komplex [Cu(ATP)(phen)]₂·7 H₂O (1) bei pH=2.8 isoliert und berichten hier über seine Molekülstruktur (Abb. 1)^[2]. Bei diesem pH-Wert ist N1 des Adenins protoniert^[3].

Die beiden unabhängigen Cu-Atome in (1) weisen stark verzerrte [4+2]-oktaedrische Koordination auf. Es werden

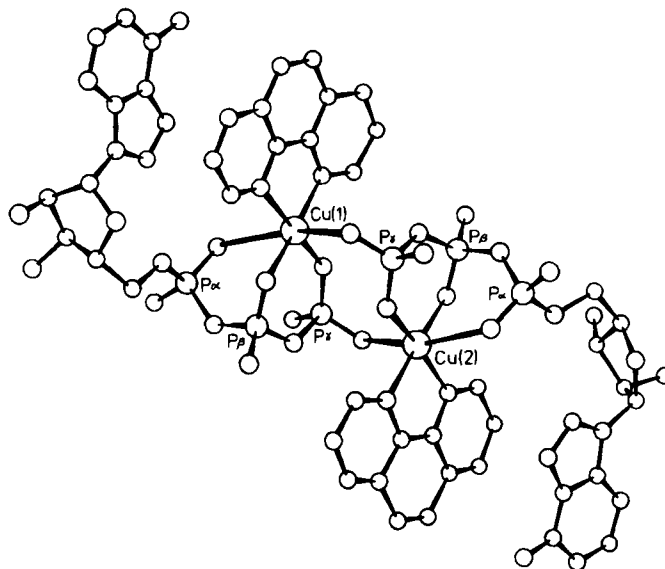


Abb. 1. Molekülstruktur von [Cu(ATP)(phen)]₂.

jeweils die α-, β- und γ-Phosphatsauerstoffatome des ATPs vom gleichen Cu²⁺-Ion koordiniert. Als äquatoriale Liganden fungieren die beiden N-Atome des Phenanthrolins sowie jeweils ein β- und ein γ-Phosphatsauerstoffatom des ATPs. Folgende Abstände wurden ermittelt: Cu—O_β 194.2(9) bzw. 197.7(9); Cu—O_γ 192.5(8) bzw. 191.9(8); (O_β)—Cu—N 198.9(10) bzw. 205.0(12); (O_γ)—Cu—N 201.3(10) bzw. 199.3(11) pm. Die Koordinationssphäre wird durch ein α-Phosphatsauerstoffatom des gleichen ATPs sowie ein γ-Phosphatsauerstoffatom des anderen ATPs vervollständigt. Allerdings ist die axiale Cu—O_α(—H)-Wechselwirkung schwach [Cu...O_α=287.8(9) bzw. 273.0(8) pm]. Der axiale Cu—O_γ-Abstand beträgt dagegen 228.4(8) bzw. 227.3(9) pm. Als Folge der schwachen axialen Cu—O_α-Wechselwirkung ist die Koordination der Cu-Atome etwas in Richtung einer quadratisch-pyramidalen Geometrie verzerrt. Cu1 ist 4.4 pm aus der besten äquatorialen Ebene in Richtung der Cu—O_γ-axialen Bindung verschoben, Cu2 4.3 pm. Beide Adenosinmoleküle zeigen ähnliche Nucleotidkonfigurationen; die gefundenen Werte liegen in typischen Bereichen für Purinnucleotide. Die Konformationen um die glykosidische C1'—N9-Bindung sind *anti* (χ_{CN}=32.3 bzw. 5.7°), die um die C4'—C5'-Bindung *gauche-gauche* (ψ_{OC}=59.6 bzw. 50.1°)^[4]. Die Ribosemoleküle haben C3'-*endo*-Konformation. Bei den beiden unabhängigen ATP-Molekülen im Kristallgitter von ATP·Na⁺·3 H₂O wurden ähnliche Konformationen gefunden (χ_{CN}=69 bzw. 39°, ψ_{OC}=66.3 bzw. 48.6°), während die eine Ribose die C3'-*endo*-Konformation, die andere die C2'-*endo*-Konformation einnimmt^[5].

Die Kristallstruktur von (1) wird sowohl durch intra- als auch durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Adenin- und Phenanthrolinsystemen stabilisiert. Die kürzesten Abstände zu Atomen des beteiligten Phenanthrolins werden für C8 im ersten Adenin [331.7 pm] und C5 im zweiten Adenin [348.5 pm] beobachtet. Die beteiligten Basen liegen nicht exakt parallel zueinander (Diederwinkel=6.7 bzw. 5.8°). Durch diese Struktur wird gezeigt, daß in ternären ATP-Komplexen eine Ligandenstapelung unter Beteiligung aller drei Phosphatfunktionen (P_α allerdings in geringerem Maße) an der Metallkoordination zustandekommen kann, ohne daß das Nucleotid eine ungewöhnliche Konformation einnehmen muß. In Einklang mit Befunden an ternären Komplexen von Mononucleotiden^[6] nehmen die Adeninbasen nicht an der Koordination des Metallions teil. Es kann deshalb mit einiger Sicherheit angenommen werden,

[*] Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
 Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim