

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

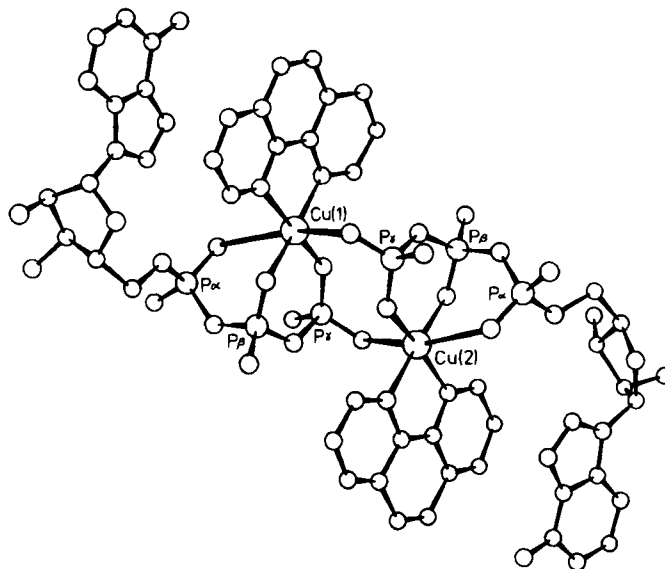


Abb. 1. Molekülstruktur von [Cu(ATP)(phen)]₂.

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

daß Metallionen bevorzugt die Phosphatsauerstoffatome in ternären Enzym-Metallion-ATP-Komplexen koordinieren.

1,10-Phenanthrolin kann als einfaches Modell für ein Enzym dienen, das $M(ATP)^{2-}$ fester als M^{2+} oder ATP^{4-} allein bindet, z. B. das System Arginin-Kinase/ $Mn(ATP)^{2-}$ [7]. Dann deuten die vorliegenden Ergebnisse auch darauf hin, daß Charge-Transfer-Wechselwirkungen bei der erhöhten Stabilität von Enzym- M^{2+} -ATP-Komplexen eine bedeutende Rolle spielen könnten.

Arbeitsvorschrift

Zu 0.10 g (0.5 mmol) $Cu(NO_3)_2$ und 0.10 g (0.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin in 6 cm³ H₂O wird bei 80 °C unter Rühren eine Lösung von 0.28 g (0.5 mmol) $ATP \cdot Na_2$ in 3 cm³ H₂O gegeben. Der pH-Wert wird auf 2.8 justiert und die Temperatur 30 min auf 80 °C gehalten. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich blaugrüne prismatische Kristalle ab. Das quantitativ entstandene (1) wird abfiltriert und mit Wasser und Methanol gewaschen.

Eingegangen am 1. September 1980 [Z 756]

- [1] C. F. Naumann, H. Sigel, J. Am. Chem. Soc. 96, 2750 (1974); P. R. Mitchell, H. Sigel, *ibid.* 100, 1564 (1978).
- [2] (1), $C_{44}H_{44}N_{14}O_{26}P_6Cu_2 \cdot 7H_2O$, kristallisiert monoklin, P2₁, mit $a = 1180.7(3)$, $b = 2482.4(5)$, $c = 1069.3(2)$ pm, $\beta = 94.98(3)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.73$ g cm⁻³. Die Struktur wurde mit 3649 unabhängigen Reflexen ($2\theta \leq 120^\circ$, $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, $F^2 \geq 2.0\sigma(F^2)$) zu $R = 0.069$, $R_w = 0.067$ verfeinert. Cu, P und O erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Von den 7 Kristallwassermolekülen sind 4 fehlgeordnet.
- [3] C. F. Naumann, B. Prijs, H. Sigel, Eur. J. Biochem. 41, 209 (1974).
- [4] Definition von χ_{CN} und ψ_{OC} siehe M. Sundaralingam, Ann. N. Y. Acad. Sci. 255, 3 (1975).
- [5] O. Kennard, N. W. Isaacs, W. D. S. Motherwell, J. C. Coppola, D. L. Wampler, A. C. Larson, D. G. Watson, Proc. R. Soc. (London) A 325, 401 (1972).
- [6] Chaiau-Yu Wei, B. E. Fischer, R. Bau, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1053; K. Aoki, J. Am. Chem. Soc. 100, 7106 (1978).
- [7] D. H. Buttlare, M. Cohn, J. Biol. Chem. 249, 5733, 5741 (1974).

Ca₃AlAs₃ – ein intermetallisches Analogon zu den Kettensilicaten^[**]

Von Gerhard Cordier und Herbert Schäfer^[*]

Professor Karl Heinrich Lieser zum 60. Geburtstag gewidmet

Salze mit komplexen Anionen gewinnen metallische Bindungsanteile, wenn in ihren anionischen Teilverbänden die nichtmetallischen Komponenten durch Halbmetalle ersetzt werden – es resultieren Zintl-Phasen mit komplexen Anionen. Dieser Übergang im Bindungscharakter wurde vor kurzem an den Verbindungen mit Ba₄Si(Ge)As₄-Struktur gezeigt, in denen Si(Ge)As₄³⁻-Tetraeder auftreten, die den isosteren Si(Ge)O₄⁴⁻-Tetraedern in den Orthosilicaten bzw. -germanaten entsprechen^[1]. Jetzt gelang die Herstellung von Ca₃AlAs₃ mit (AlAs₃)_n⁶⁻-Kettenanionen, die den Polysilicat(germanat)-Anionen (SiO₃)_n²⁻ bzw. (GeO₃)_n²⁻ isoster und strukturell völlig analog sind. Wie Abbildung 1 zeigt^[2], durchziehen Einereinfachketten (Nomenklatur nach Liebau) aus AlAs₄-Tetraedern die Struktur. Die Al—As-Atomabstände von 250.2, 250.3, 253.9 pm (2 ×) entsprechen der Summe der Kovalenzradien dieser Elemente nach Pauling (≈ 244 pm); sie sind signifikant kürzer als die Summe der Metall- (≈ 291 pm) oder Ionenradien (≈ 272 pm). Die Bindungswinkel am zentralen Al-Atom betragen 102.4, 112.4

(2 ×), 108.8 (2 ×), 111.6°. Diese Ergebnisse zeigen erstmals, daß Ketten eckenverknüpfter Tetraeder, die als grundlegende Baueinheiten bei den Salzen der Isopolysäuren der Hauptgruppenelemente, z. B. des Siliciums oder Phosphors, bekannt sind, auch in intermetallischen Verbindungen vom Typ der Zintl-Phasen auftreten können.

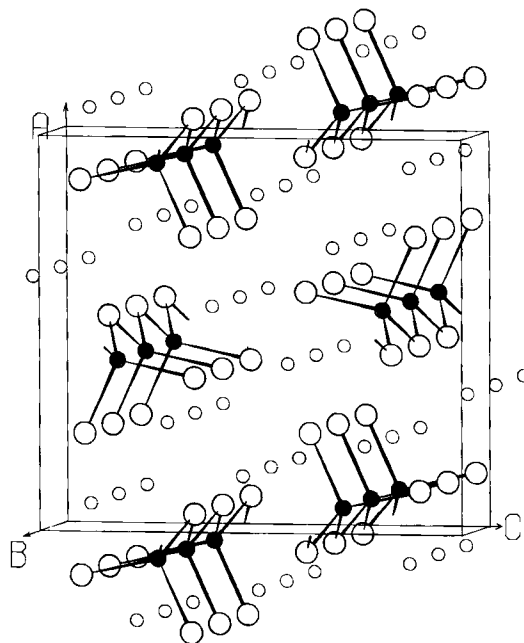


Abb. 1. Struktur von Ca₃AlAs₃. Kleine leere Kreise \equiv Ca-Atome, große leere Kreise \equiv As-Atome, kleine ausgefüllte Kreise \equiv Al-Atome [2].

Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der Elemente wurden unter Argon in Korundtieglern, die ihrerseits in Quarzbomben eingeschmolzen wurden, auf 1200 K erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten homogenisiert, erneut auf 1200 K erhitzt und 24 h bei 900 K getempert. Danach war der metallisch aussehende Regulus optisch und röntgenographisch einheitlich. Ca₃AlAs₄ zeigt an feuchter Luft erst nach Tagen Zersetzungserscheinungen; die metallisch glänzenden Flächen werden stumpf und überziehen sich mit einem grauen Belag noch unbekannter Zusammensetzung.

Eingegangen am 31. Oktober 1981 [Z 760]

- [1] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, Angew. Chem. 93, 211 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 197 (1981); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] Ca₃AlAs₃, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, $Z = 4$, $a = 1221.2(3)$, $b = 420.1(2)$, $c = 1343.4(4)$ pm, automatisches Zweikreisdiffraktometer Stoe Stadi II (MoK α), Graphitmonochromator, ω -Scan, $R = 0.093$ (1074 unabhängige Reflexe). Strukturauflösung über statistische Phasenbestimmungsmethoden: SHEL-X-Programmsystem, G. M. Sheldrick, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).

Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane aus 7,8-Diazatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-7-enen^[**]

Von Manfred Christl und Erich Brunn^[*]

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

In der Addition von Halogencarbenen an Benzvalen (1) fanden wir die erste Methode zum Aufbau des Tetracy-

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. G. Cordier
Abteilung II für Anorganische Chemie im
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. E. Brunn
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.