

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. Pijls, 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)As₄⁴⁻-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.

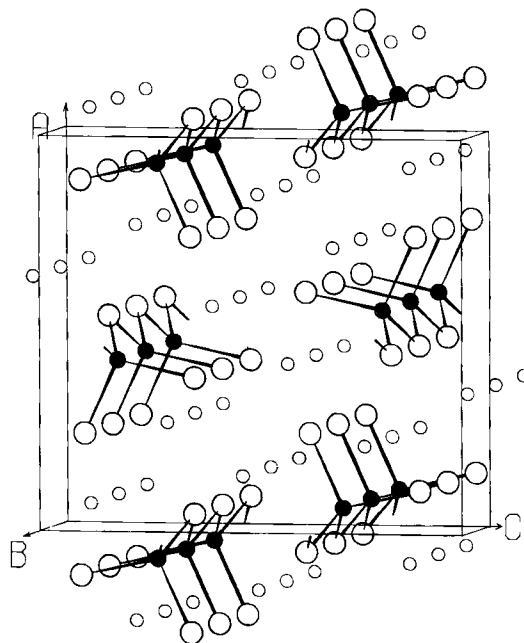


Abb. 1. Struktur von Ca₃AlAs₃. Kleine leere Kreise \equiv Ca-Atome, große leere Kreise \equiv As-Atome, kleine ausgefüllte Kreise \equiv Al-Atome [2].

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). Strukturaufklärung 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.