

Hat 1 eine Bedeutung bei der Biosynthese von Vitamin B₁₂? Um diese Frage zu beantworten, prüften wir mit ⁵⁷Co²⁺, ob tetrapyrrolfreie Zellextrakte aus *Propionibacterium shermanii*^[5] bei 1 (und 1a) den Cobalteinbau katalysieren (Tabelle 1, Experiment 1–4). Inkubationen, Isolierung von 4 (Umwandlungsprodukt von 3) und dessen quantitative Bestimmung durch umgekehrte Isotopenverdünnung erfolgten wie beschrieben^[5].

Tabelle 1. Bildung von 3 mit Enzympräparationen aus *P. shermanii* [5], ⁵⁷Co²⁺ und Substraten [a].

Experiment	1	2	3	4
	Cobyrinsäure 3 [nmol]			
a	42	17	17	80 [b]
b	—	5 [c]	7 [d]	32 [b, d]
c	—	10 [e]	14 [f]	57 [b, f]
d	5.8 [g]	—	—	—

[a] Jeweils gleiche Enzympräparation pro Versuchsserie (a–d) (25 g Bakterienfeuchtmasse/Experiment); Substrate: 3.3 μmol ⁵⁷Co(NO₃)₂, spezifische Radioaktivität: 104 Bq/nmol sowie [b] 15 μmol 5-Aminolävulinat und 37 μmol S-Adenosyl-L-methionin, [c] 0.6 μmol 1, [d] 0.4 μmol 1, [e] 0.6 μmol 1a, [f] 0.4 μmol 1a und [g] 1.3 μmol 1 + 1a.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Bildung von 3 aus den in den Enzympräparationen noch vorliegenden Vorstufen (Experimente 1a–3a) deutlich gehemmt wird, wenn den Ansätzen 1 (2b und 3b), 1a (2c und 3c) oder 1/1a (1d) zugesetzt wird. Dieser Effekt ist bei 1 am stärksten, zeigt sich aber auch bei Ansätzen, die zusätzlich Vorstufen von 3 enthalten (4b und 4c im Vergleich zu 4a).

Aus diesen Befunden wird gefolgt, daß 1 bei der Vitamin-B₁₂-Biosynthese durch *P. shermanii* keine Bedeutung zukommt. Die Frage, wann bei der Vitamin-B₁₂-Bildung das Cobalt-Ion eingebaut wird, bleibt offen.

Ein eingegangen am 14. August,
in veränderter Fassung am 6. November 1984 [Z 965]

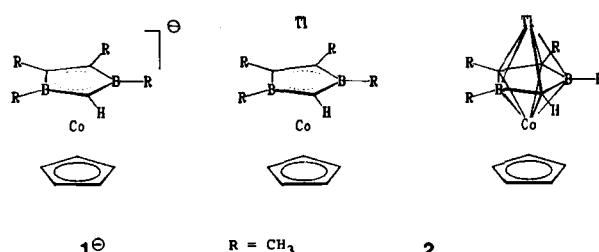
- [1] a) V. B. Koppenhagen in D. Dolphin: *Vitamin B₁₂*, Vol. 2. Wiley, New York 1983, S. 106–149; b) B. Dresow, G. Schlingmann, L. Ernst, V. B. Koppenhagen, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 7637.
 [2] Spektroskopische Daten von 2: UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 270$ (rel. Int. = 0.80), 319 sh (0.81), 330 (1.00), 378 (0.16), 400 (0.16), 500 (0.48), 527 nm (0.52); FD-MS: $m/z = 979$ (M^+); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.65, 3.68, 3.69, 3.695, 3.70, 3.71, 3.76$ (7s/7OCH₃), 1.25, 1.32, 1.35, 1.40, 1.43, 1.61 (6s/6CH₃), 2.16 (s/CH₃-5), 2.22 (s/CH₃-15), 5.49 (s/H-10), 4.53 (br. s/H-19).
 [3] A. J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2780.
 [4] R. Bonnett, J. M. Godfrey, V. B. Math, P. M. Scopes, R. N. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 252.
 [5] a) H.-O. Dauner, G. Müller, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 356 (1975) 1353; b) R. Deeg, H.-P. Kriemler, K.-H. Bergmann, G. Müller, *ibid.* 358 (1977) 339.

Synthese und Struktur eines Thalliumkomplexes mit anionischem Sandwichkomplex als Ligand**

Von Klaus Stumpf, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Gerhart Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclopentadienylthallium liegt im festen Zustand ionisch als Zick-Zack-Kette, in Lösung und in der Gasphase als einkernige, molekulare Einheit vor^[1]. SCF-MO-Rechnungen^[2] stützen die Annahme einer überwiegend kovalenten Ti–C-Bindung^[3]. Aufgrund der Isolobal-Analogie zwischen C₅H₅[⊖] und der Heterocyclicus-Seite des Sandwichkomplex-Ions 1[⊖] ist eine Thallium-Verbindung [1 · Ti] zu erwarten, deren Struktur sich jedoch von der von [Ti(C₅H₅)₃] unterscheiden sollte. Wir berichten über den ersten Sandwichkomplex mit einem aufgesetzten Thalliumatom 2, der auch als siebenatomiger *clos*-Cluster zu beschreiben ist.



Durch Umsetzung des Neutralkomplexes (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -1,3,4,5-tetramethyl-2,3-dihydro-1H,3-diboryl)cobalt [1 · H]^[4] mit [Ti(C₅H₅)₃] in siedendem Tetrahydrofuran (THF) entsteht orange-braunes, kristallines 2 in 61% Ausbeute^[5]. Der in unpolaren Solventien gut lösliche Komplex wird durch Luft rasch zerstört, als Kristall ist er

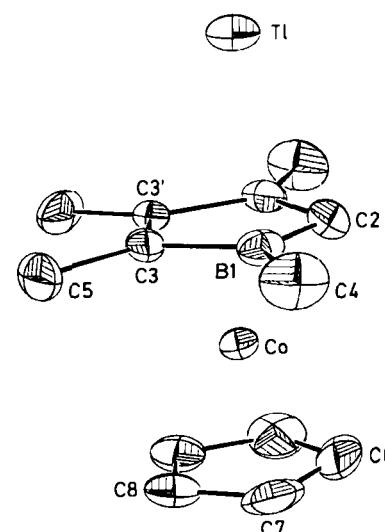


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: Ti–B1 2.771(8), Ti–C2 2.700(11), Ti–C3 2.892(6), Co–B1 2.101(8), Co–C2 2.035(9), Co–C3 2.034(7), B1–C2 1.527(10), B1–C3 1.574(10), C3–C3' 1.450(13).

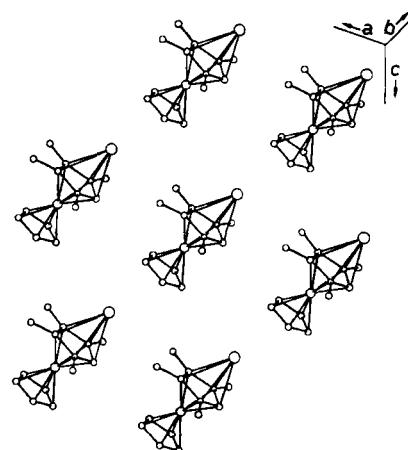


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

einige Zeit an Luft stabil. Beim Sublimieren tritt teilweise Zersetzung unter $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ -Bildung auf. Im Massenspektrum (EI) erscheint das M^\ominus -Ion in geringer relativer Intensität (m/z 448; 13%), $(\text{M} - \text{Ti})^\ominus$ bildet den Basispeak. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[5] weist wie bei $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ^[6] keine ^{205}Ti - ^1H -Kopplung auf. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , $\delta = 20.4$) wird eine starke Abschirmung der Boratome wie bei Tripeldecker-Sandwichkomplexen^[7] gefunden.

Die Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, daß 2 im Kristall als diskretes Molekül und nicht wie $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ als polymere Zick-Zack-Kette vorliegt. Die Abstände von Thallium zu Atomen benachbarter Moleküle ($> 3.6 \text{ \AA}$) schließen weitere Wechselwirkungen aus. Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene durch Co, Tl, C2 und C6. Die Abstände der Metallatome zu den Ebenen durch die nahezu planaren Ringe (Abweichungen $\leq \pm 0.02 \text{ \AA}$) betragen: $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-Co}$ 1.67 \AA , $(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{-Co}$ 1.60 \AA und $(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{-Tl}$ 2.47 \AA [$(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$: Heterocyclus]. Die Geometrie der $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})]$ -Einheit unterscheidet sich kaum von der in den Tripeldecker-Sandwichkomplexen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Fe}$, Ni)^[7] (Abb. 1 und 2).

Das Thalliumatom liegt nicht genau über dem Mittelpunkt des C_3B_2 -Rings, sondern ist um 0.24 \AA in Richtung auf C2, dem Ort höchster Ladungsdichte in 1° , verschoben. Im Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{P-CH}_3]^\oplus[\text{3},\text{1},\text{2-TiC}_2\text{B}_2\text{H}_1]^\ominus$ ^[9] nimmt Thallium eine ähnliche Lage über der C_2B_3 -Öffnung des Carbaborans ein ($\text{Ti}-(\text{C}_2\text{B}_3)$ 2.39 \AA , Verschiebung von Tl auf B8 zu: 0.34 \AA). Die Borinatderivate $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5) haben ähnliche Eigenschaften wie $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, daher wird auch eine ähnliche Struktur erwartet^[10]. Im Vergleich zu den 6e-Liganden $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}^\ominus$ weist das heterocyclische Anion in 1 $^\circ$ stärkere Acceptorfunktionen auf, die im festen Zustand eine Dissoziation in Ionen verhindern.

Wir betrachten 2 als Cluster, zu dessen Stabilisierung die Gerüstatome Kohlenstoff (3·3e), Bor (2·2e), Cobalt (2e) und Thallium (1e) insgesamt die für siebenatomige *closo*-Systeme^[11] notwendigen 16 Gerüstelektronen beisteuern.

Eingegangen am 28. September,
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1984 [Z 1016]

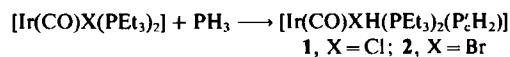
- [1] H. Kurosawa in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 750.
- [2] E. Canadell, O. Eisenstein, J. Rubio, *Organometallics* 3 (1984) 759.
- [3] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 69 (1957) 207; E. O. Fischer, H. P. Hoffmann, *ibid.* 69 (1957) 639.
- [4] U. Ender, Dissertation, Universität Heidelberg 1984; J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadeohl, *Organometallics* 2 (1983) 1666.
- [5] Arbeitsvorschrift für 2: In 30 ml THF werden 300 mg (1.10 mmol) $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ und 180 mg (0.73 mmol) 1·H 1 h am Rückfluß erhitzt. Von überschüssigem $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ wird dekantiert, THF abgezogen, in Hexan aufgenommen und durch eine G3-Fritte filtriert. Nach Abziehen von Hexan wird der Rückstand bei 80–90°C/10 $^{-2}$ Torr sublimiert. 240 mg Rohprodukt liefern nach Umkristallisieren aus Hexan orange-braune Kristalle (200 mg, 61%; $\text{Fp} = 145^\circ\text{C}$, C,H-Analyse); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.21$ (s, 5 H), 3.01 (s, 1 H), 1.93 (s, 6 H), 0.92 (s, 6 H).
- [6] H. P. Fritz, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 177.
- [7] J. Edwin, M. Böchmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadeohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582.
- [8] 2: P_2/m , $a = 6.781(1)$, $b = 12.289(2)$, $c = 8.400(1) \text{ \AA}$, $\beta = 104.55(1)^\circ$, $V = 677.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $R = 0.057$ für 1805 beobachtete Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51140, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] H. M. Colquhoun, T. J. Greenough, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 737; *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2373.
- [10] G. E. Herberich, H. J. Becker, C. Engelke, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) 265.
- [11] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.

Neue Aspekte der Koordinationschemie von Phosphan**

Von E. A. V. Ebsworth* und R. Mayo

Phosphan PH_3 wird allgemein nicht als ein guter Ligand angesehen: Es ist ein schlechter σ -Donor, und die Abwesenheit elektronegativer Liganden macht es wohl zu einem schwachen π -Acceptor. Die meisten Übergangsmetall- PH_3 -Komplexe sind von Elementen der 6. Nebengruppe bekannt^[1]. PH_3 addiert sich nicht oxidativ an $[\text{PtClH}(\text{PEt}_3)_2]$, stattdessen ersetzt es bei tiefen Temperaturen Chlor^[2] unter Bildung des Komplexkations $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_2(\text{P}'\text{H}_3)]^\oplus$, das, wenn es erwärmt wird, unter Abgabe von PH_3 das Edukt zurückbildet. Kürzlich haben wir eine reichere Koordinationschemie von PH_3 in Reaktionen mit Ir^1 -Substraten gefunden, bei der sowohl Donor-Acceptor-Komplexe gebildet werden als auch eine oxidative Addition stattfindet.

PH_3 wird in Toluol oxidativ an *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) addiert; es entsteht ein $\text{PH}_2-\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplex mit H *trans*-ständig zu X.



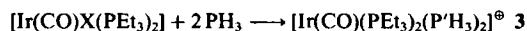
Wir haben 2 und die As-Analoga von 1 und 2 (1a bzw. 2a), in denen P' durch As ersetzt ist, isoliert und sie NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) sowie durch ihre Reaktionen charakterisiert. Von 1a und vom $\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})$ -Komplex von 2 wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt^[3].

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Parameter.

	$\delta(\text{P})$	$\delta(\text{P}')$	$\delta(\text{P}'\text{H})$	$\delta(\text{H}_\text{c})$	$^1\text{J}(\text{P}'\text{H})$ [Hz]	$^1\text{J}(\text{P}'\text{H})$ [Hz]	T [K]
1 [a]	-13.5	-217.9	—	-18.4	172.4	—	298
1a [a]	-13.7	—	—	-18.4	—	—	298
2 [a]	-16.7	-219.3	—	-17.5	172.8	—	298
2a [a]	-17.5	—	—	-17.5	—	—	298
3 [b, c]	-8.7	-190.3	—	—	ca. 350	—	183
4 [b]	-15.5	-224.6	-168.3	-10.6	177.2	374.0	233
5 [b]	-15.7	-159.0	-173.6	-10.8	431	405	200
6 [a]	-21.3	-218.2	-239.4	-11.1	176	164	298

Standards: $^1\text{H-NMR}$: Me_4Si ; $^{31}\text{P-NMR}$: 85proz. H_3PO_4 . [a] Toluol. [b] CD_2Cl_2 . [c] $^2\text{J}(\text{PP}') = 36.9$, $^2\text{J}(\text{P}'\text{P}') = 80.3 \text{ Hz}$.

In Dichlormethan verläuft die Reaktion zwischen $[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ und PH_3 anders: Bei 180 K zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, daß die Reaktion schnell ist. Das erste Produkt ist ein Komplexkation mit zwei PH_3 -Liganden und pentakoordiniertem Ir.



3 bildet sich auch in äquimolaren Lösungen, wobei dann das überschüssige Ir^1 -Edukt zurückbleibt. 3 wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen von je zwei äquivalenten PEt_3 - und $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppen. Laut nicht-protonentkoppeltem Spektrum sind drei H-Atome an P' gebunden, das komplizierte Muster röhrt von der magnetischen Nicht-Äquivalenz

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, R. Mayo

Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Stipendium für R. M.) und von Johnson Matthey unterstützt.