

UV- und CD-Spektren legen die Annahme einer gefalteten Struktur nahe, die durch den engen Kontakt des Pteridin- mit dem Benzolchromophor charakterisiert ist (Abb. 3). Für Folsäure in hochverdünnter wäßriger Lösung hat man nach Hinweisen auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen diesen beiden Gruppen bereits eine ähnlich gefaltete Konformation vorgeschlagen<sup>[4]</sup>.

Die gefaltete Konformation von MTX wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung, höchstwahrscheinlich zwischen der  $\gamma$ -Carboxygruppe des Glutaminsäure- und N1 des Pteridinteils, zusammengehalten. Mit einer Protonierung an N1 sind jedenfalls die spektralen Verschiebungen erklärt worden, die beim Ansäuern von 2,4-Diamino-pteridin auftreten<sup>[5]</sup>.

In Einklang mit diesen Beobachtungen ergaben unsere Berechnungen für die protonierte Form von MTX eine hypsochrome Verschiebung der 380-nm-Bande um 30 nm und eine bathochrome Verschiebung der 265-nm-Bande um 20 nm<sup>[6]</sup>. Diese Bande zeigt sich vermutlich als Schulter der starken Tief temperatur-300-nm-Absorption, die im wesentlichen eine Anregung des *p*-Aminobenzoësäure-Chromophors ist. Auch nach STO-3G-Rechnungen<sup>[7]</sup> wird N1 bei der Protonierung gegenüber den anderen Ringstickstoffatomen bevorzugt, obwohl sterische Effekte Unterschiede in der Basizität leicht wettmachen könnten.

MTX ist chiral, weil es nichtplanare Konformationen annimmt und ein Chiralitätszentrum an C<sub>α</sub> des Glutaminsäurefragments aufweist. Der Grund, weshalb die in Abbildung 3 gezeigte absolute Konformation der (unterscheidbaren) invertierten Form vorgezogen werden sollte, ist leicht einzuschätzen: In der nach vorn geklappten Brücke zeigt das H-Atom an C<sub>α</sub> (nicht abgebildet) in Richtung des Betrachters; damit erhält die  $\alpha$ -Carboxygruppe eine ideale Orientierung, um eine zweite Wasserstoffbrücke zu bilden.

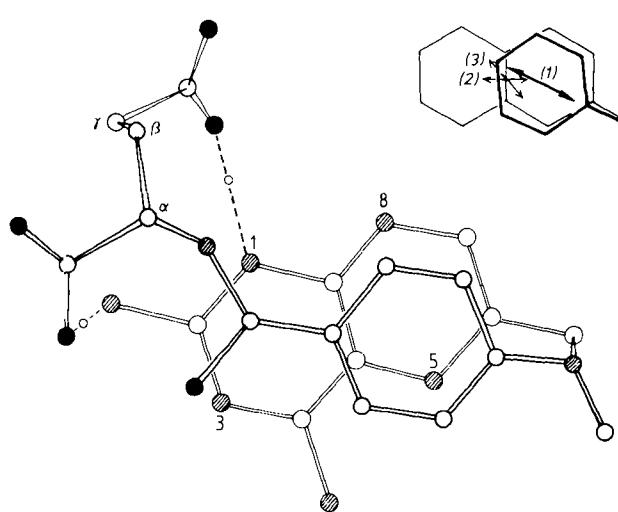


Abb. 3. Vorschlagene Konformation von MTX in Lösung. Offene Kreise repräsentieren Kohlenstoffatome, schraffierte Stickstoffatome, schwarze Sauerstoffatome. Kleines Bild oben rechts: Aus CNDO/S-Rechnungen erhaltene Übergangsmomente der beiden chromophoren Systeme.

Die Vorzeichen der drei Hauptbanden des CD-Spektrums lassen sich anhand der vorgeschlagenen Struktur begründen (Abb. 3, oben rechts). Nach unseren Berechnungen liegt die Richtung des Übergangsmoments der 300-nm-Bande (1) innerhalb des spitzen Winkels, der durch die Übergänge bei 330 nm (2) und 280 nm (3) gebildet wird. Für diese Übergänge resultieren, in der vorgegebenen ab-

soluten Konformation, positive Rotationsstärken aus der Wechselwirkung mit der 300-nm-Bande, während für die 300-nm-Bande selbst negative Rotationsstärken erwartet werden – in Einklang mit dem experimentellen CD-Spektrum. Quantitative Rechnungen, die die vorgeschlagene Struktur genauer charakterisieren sollen, sind beabsichtigt.

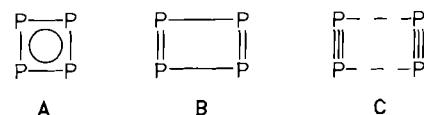
Eingegangen am 14. Oktober 1987 [Z 2477]

- [1] J. T. Bolin, D. J. Filman, D. A. Matthews, R. C. Hamlin, J. Kraut, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 13650.
- [2] T. W. Hambley, H.-K. Chan, I. Gonda, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2103; P. A. Sutton, V. Cody, G. D. Smith, *ibid.* 108 (1986) 4155.
- [3] Von der pH-Abhängigkeit der UV-Spektren von MTX und Folsäure wurde bereits berichtet: M. Poe, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 7025; jedoch zeigt nur das UV-Spektrum von MTX den besonderen Effekt bei tiefen Temperaturen.
- [4] C. Thiery, *Eur. J. Biochem.* 37 (1973) 100.
- [5] G. Konrad, W. Pfleiderer, *Chem. Ber.* 103 (1970) 722.
- [6] Die mitgeteilten Ergebnisse basieren auf CNDO/S-Rechnungen unter Anwendung von Standard-Parametern. Ebenso wurden die Übergangsmomente in Abb. 3 diesen Rechnungen entnommen.
- [7] J. F. Gready, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 377.

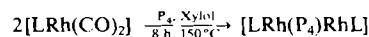
### $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Rh}(\mu,\eta^2\text{-P}_2)_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})]$ , ein Sandwichkomplex mit $\text{P}_4$ -Rechteck\*\*

Von Otto J. Scherer\*, Magdalena Swarowsky und Gotthelf Wolmershäuser

Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit einem *cyclo*- $\text{P}_4$ -Mitteldeck sind für *cyclo*- $\text{P}_3$ <sup>[1]</sup>, *cyclo*- $\text{P}_5$ <sup>[2]</sup> und *cyclo*- $\text{P}_6$ <sup>[3]</sup> bekannt. Noch unbeantwortet<sup>[4a]</sup> ist die Frage, in welcher Form sich planares  $\text{P}_4$  (Quadrat A, Rechtecke B oder C) in derartigen Komplexen stabilisieren lässt.



Eine Teilantwort gibt die Strukturaufklärung des zweikernigen Sandwichkomplexes **2b**, den wir aus **1b** und weißem Phosphor ( $\text{P}_4$ ) erhielten.



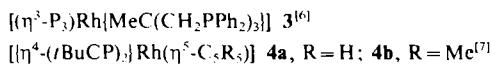
a, L =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ; b, L =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})$

**2a,b** bilden orange Kristalle, die an der Luft handhabbar sind und sich in *n*-Pantan mäßig, in Dichlormethan und Toluol sehr gut lösen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Daten<sup>[5]</sup> von **2a,b** unterscheiden sich kaum. Bemerkenswert ist in beiden Fällen die kleine  $^1\text{J}(\text{RhP})$ -Kopplung von ca. 27 Hz; diese Größenordnung findet man auch bei **3<sup>[6]</sup>** und **4a,b**, die 1,3-Diphosphacyclobutadien als Ligand enthalten<sup>[7]</sup>. Im Massenspektrum<sup>[5]</sup> von **2a,b** ist jeweils der Molekülpeak der intensitätsstärkste; als  $\text{P}_4$ -Bruchstücke treten  $\text{P}_4$  und  $\text{P}_2$  auf.

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Swarowsky, Dr. G. Wolmershäuser [†] Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[†] Röntgenstrukturanalyse.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> zeigt, daß bei **2b** die beiden Fünfringe sowie die P<sub>4</sub>-Einheit eben und parallel angeordnet sind (Abb. 1). Während der P1-P2-Abstand

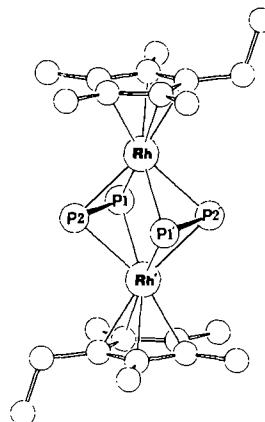
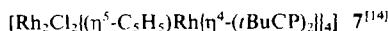
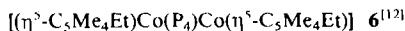


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh ··· Rh' 3.324(1), Rh-P1 2.418(1), Rh-P2 2.413(1), Rh-P1' 2.416(1), Rh-P2' 2.418(1), Rh-C 2.198(4)–2.220(4), P1-P2 2.052(2), P1 ··· P2' 2.845(2), C<sub>(tr)</sub>-C<sub>(tr)</sub> 1.414(6)–1.438(6), C<sub>(tr)</sub>-C<sub>(1)</sub> 1.493(7)–1.513(6), Rh-L<sub>(centr.)</sub> 1.851, Rh-P4<sub>(centr.)</sub> 1.662; P1-P2-P1' 90.0(1), P2-P1-P2' 90.0(1), Rh-P1-Rh' 86.9(1), Rh-P2-Rh' 86.9(1), P1-Rh-P2 50.3(1), P1-P2-Rh 65.0(1), P2-P1-Rh 64.8(1). (tr) = Ring, (t) = terminal, L =  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ .

(2.052(2) Å) der kurzen Seite des P<sub>4</sub>-Rechtecks im typischen Bereich<sup>[4]</sup> für  $\mu,\eta^2\text{-P}_2$ -Einheiten liegt, findet man für dessen lange Seite (P1 ··· P2' 2.845(2) Å) einen Abstand, der mit dem der „kurzen“ P ··· P-Seite (2.849(5) Å) des P<sub>4</sub>-Trapez von **5**<sup>[9]</sup> nahezu übereinstimmt; dieser Wert ist gerade noch dem Bereich von „langen“ P-P-Abständen (2.4–2.8 Å) bei Metallphosphiden<sup>[10]</sup> zuzuordnen. Das RhP<sub>4</sub>Rh-Gerüst von **2** läßt sich als molekulares Pendant zum dreidimensional verknüpften NbP<sub>4</sub>Nb-Fragment der NbPS-Festkörperstruktur betrachten<sup>[11]</sup>. Während **2b** als zweikerniger Sandwichkomplex mit zwei 4e-Donor- $\mu,\eta^2\text{-P}_2$ -Liganden (d.h. 18 Valenzelektronen (VE) pro Rh-Atom) angesehen werden muß, sind beim Cobalt-Analogon **6**<sup>[12]</sup> die Bindungsverhältnisse komplizierter. Röntgenstrukturanaly-



tisch findet man zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle<sup>[12]</sup>, deren Co-Co-Abstand jeweils ca. 3.1 Å beträgt. Der P<sub>4</sub>-Brückenligand bildet hier ein „langes“ (ähnlich dem von **2b**) und ein „kurzes“ (32 VE-Tripeldecker mit cyclo-P<sub>4</sub>?) Rechteck, deren P-P-Mittelwerte nahezu exakt dem Abstand von 2.38 Å in der kubischen (metallischen) Modifikation<sup>[13]</sup> des schwarzen Phosphors entsprechen ( $\bar{d}(\text{P-P})$  bei **2b** = 2.45 Å). Der Rh-Rh'-Abstand von **2b** (3.324(1) Å) ist deutlich länger als  $d(\text{M-M})$  bei Tripeldeckern (2.63–2.73 Å) mit cyclo-P<sub>5(6)</sub>-Mitteldeck und Metall-Metall-Wechselwirkung<sup>[2,3]</sup>; der Rh-P-Mittelwert in **2b** (2.416 Å) ist größer als in **7** (2.335 Å)<sup>[14]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**2a, b:** 650 mg (2.2 mmol) **1a** [15a] [600 mg (1.95 mmol) **1b** [15b]] und 547 mg (4.4 mmol) [483 mg (3.9 mmol)] P<sub>4</sub> werden in ca. 30 mL Xylol 8 h unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung (sie enthält geringe Mengen an unlöslichen Anteilen) wird im Ölumpenvakuum auf 10 mL eingeengt, mit 3 g

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule: 25 × 2.5 cm) eluiert man mit Pentan überschüssiges P<sub>4</sub> als gelbbraune Fraktion. Pentan-Toluol (1 : 1) eluiert **2a,b** als orangefarbene Fraktion. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Ölumpenvakuum fallen **2a,b** als spektroskopisch reine, orange Pulver an. Umkristallisiert aus Pentan (ca. –18 °C) bildet **2a** nadelförmige, **2b** quaderförmige, orangefarbene Kristalle. Ausbeute **2a**: 207 mg (31%); **2b**: 190 mg (31%).

Eingegangen am 4. November 1987 [Z. 2492]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**: 32627-01-3 / **1b**: 113035-21-5 / **2a**: 113035-19-1 / **2b**: 113035-20-4.

- [1] Übersicht: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [2] O. J. Scherer, J. Schwab, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem.* 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 363.
- [3] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351; O. J. Scherer, J. Schwab, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] a) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351.
- [5] <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): **2a**: δ = 1.71 (sext., <sup>3</sup>J(RhH) = 4<sup>4</sup>J(PH) = 0.55 Hz); **2b**: δ = 1.70 (s, 24 H), 2.27 (q, 4 H), 0.79 (t, 6 H). <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR (80.82 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): **2a**: δ = –37.5 (t, <sup>1</sup>J(RhP) = 27.4 Hz); **2b**: δ = –40.4 (t, <sup>1</sup>J(RhP) = 27.0 Hz). EI-MS: **2a** (70 eV): m/z 600 (M<sup>+</sup>, 100%), P<sub>2</sub><sup>0</sup> (8.3%), P<sub>2</sub><sup>0</sup> (4.2) sowie weitere Linien; **2b** (18 eV): m/z 628 (M<sup>+</sup>, 100%), P<sub>4</sub><sup>0</sup> (15.4), P<sub>4</sub><sup>0</sup> (14.7) sowie weitere Linien.
- [6] M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 183.
- [7] P. B. Hitchcock, M. Jamil Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; siehe auch: P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [8] **2b**: monoklin,  $P_{2_1}/n$ ,  $a = 7.9175(9)$ ,  $b = 8.2345(6)$ ,  $c = 19.4581(15)$  Å,  $\beta = 96.47(1)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 1260.5(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{rec}} = 1.655$  g cm<sup>–3</sup>, 1693 von 2074 unabhängigen Reflexen beobachtet ( $M_{\text{OK}}$ ,  $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0^2)$ ,  $2\theta \leq 50$ ). 180 verfeinerte Parameter,  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.032$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 77.
- [10] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, New York 1974.
- [11] Ausführliche theoretische Untersuchungen: D. A. Keszler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 118 und dort zitierte Literatur über verwandte Festkörperstrukturen (vgl. dazu auch [10] für MP- und MP<sub>2</sub>-Strukturen).
- [12] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, noch unveröffentlicht; siehe auch O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1140.
- [13] J. C. B. MacLean, *Science* 139 (1963) 1291.
- [14] P. B. Hitchcock, M. Jamil Maah, J. F. Nixon, C. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 844.
- [15] a) J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 393; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, unveröffentlicht.

#### Die Fluoronium-Ionen H<sub>2</sub>F<sup>0</sup> und H<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>0</sup>: Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse\*\*

Von Dietrich Mootz\* und Clemens Bartmann

Oxonium-Ionen wie das H<sub>3</sub>O<sup>0</sup>- und das H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>0</sup>-Ion, aber auch wasserreichere Spezies, sind bezüglich ihrer Existenz, Struktur und Wasserstoffbrückenbindung in Festkörpern, vor allem in Hydraten starker Säuren, durch Kristallstrukturbestimmung recht gut erforscht<sup>[1]</sup>. Eine entsprechende

[\*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. K. Bartmann

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Fluoride und Fluorosäuren, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 18. Mitteilung: D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.