

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  $cm^3$   $H_2O$  wird bei 80 °C unter Rühren eine Lösung von 0.28 g (0.5 mmol)  $ATP \cdot Na_2$  in 3  $cm^3$   $H_2O$  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. Michell, H. Sigel, *ibid.* 100, 1564 (1978).  
 [2] (1).  $C_{44}H_{44}N_{14}O_{28}P_8Cu_2 \cdot 7H_2O$ , kristallisiert monoklin,  $P2_1$ , 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  $\chi_{Cu}$  und  $\psi_{OC}$  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] Chaiou-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).

### $Ca_3AlAs_3$ - ein intermetallisches Analogon zu den Kettensilicaten<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerhard Cordier und Herbert Schäfer<sup>[\*]</sup>

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  $Ba_4Si(Ge)As_4$ -Struktur gezeigt, in denen  $Si(Ge)As_4^{8-}$ -Tetraeder auftreten, die den isosteren  $Si(Ge)O_4^{4-}$ -Tetraedern in den Orthosilicaten bzw. -germanaten entsprechen<sup>[1]</sup>. Jetzt gelang die Herstellung von  $Ca_3AlAs_3$  mit  $(AlAs_3)_n^{6-}$ -Kettenanionen, die den Polysilicat(germanat)-Anionen  $(SiO_3)_n^{2-}$  bzw.  $(GeO_3)_n^{2-}$  isoster und strukturell völlig analog sind. Wie Abbildung 1 zeigt<sup>[2]</sup>, durchziehen Einereinfachketten (Nomenklatur nach Liebau) aus  $AlAs_4$ -Tetraedern die Struktur. Die Al-As-Atomabstände von 250.2, 250.3, 253.9 pm ( $2 \times$ ) entsprechen der Summe der Kovalenzradien dieser Elemente nach Pauling ( $\approx 244$  pm); sie sind signifikant kürzer als die Summe der Metall- ( $\approx 291$  pm) oder Ionenradien ( $\approx 272$  pm). Die Bindungswinkel am zentralen Al-Atom betragen 102.4, 112.4

[\*] 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.

( $2 \times$ ), 108.8 ( $2 \times$ ), 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.

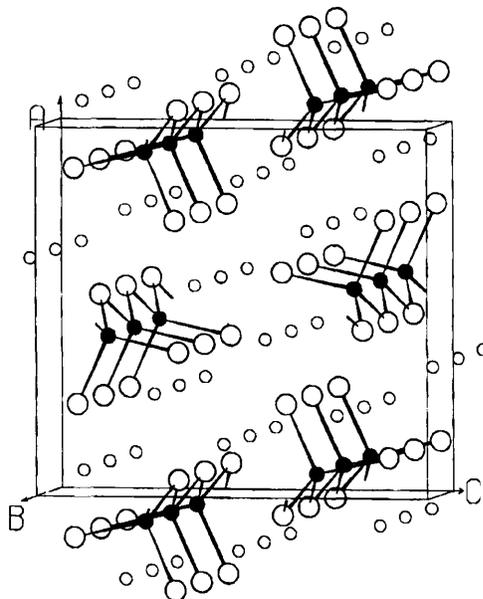


Abb. 1. Struktur von  $Ca_3AlAs_3$ . Kleine leere Kreise  $\equiv$  Ca-Atome, große leere Kreise  $\equiv$  As-Atome, kleine ausgefüllte Kreise  $\equiv$  Al-Atome [2].

#### Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der Elemente wurden unter Argon in Korundtiegeln, 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.  $Ca_3AlAs_3$  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]  $Ca_3AlAs_3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1221.2(3)$ ,  $b = 420.1(2)$ ,  $c = 1343.4(4)$  pm, automatisches Zweikreisdiffraktometer Stoe Stadi II ( $Mo_{K\alpha}$ , Graphitmonochromator,  $\omega$ -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<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane aus 7,8-Diazatetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]non-7-enen<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Christl und Erich Brunn<sup>[\*]</sup>

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

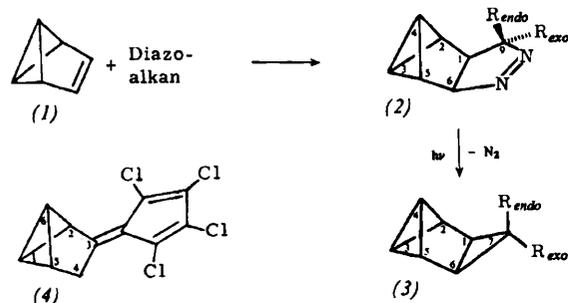
In der Addition von Halogenarbenen an Benzvalen (1) fanden wir die erste Methode zum Aufbau des Tetracy-

[\*] 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.

clo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-Gerüsts<sup>[1]</sup>. Die Stammverbindung (3a) entsteht durch Reduktion des 7,7-Dichlor- und 7,7-Dibrom-Derivats. Jetzt berichten wir über einen Zugang zu den 7-Methyl- und 7-Arylabkömmlingen (3b)–(3h), so daß dieses tetracyclische System wesentlich besser untersucht werden kann.

Die Addition von Diazomethan an Benzvalen (1)<sup>[1a]</sup> ergibt in 83% Ausbeute (2a); die Reaktion ist auch mit Diazoethan und 2-Diazopropan (ca. 15 h bei 20 °C in Ether) sowie mit Phenyl- und Diphenyldiazomethan und mit Diazofluoren (8 d bei 20 °C in Ether) durchführbar, wobei sich die 1-Pyrazolin-Derivate (2b)–(2h)<sup>[4]</sup> bilden (Tabelle 1). Im Gegensatz dazu reagiert Diazoessigsäureethylester nicht mit (1)<sup>[2]</sup>.



der Diphenyl-Derivate (2g) und (3g) sind repräsentativ. (2g): IR (KBr):  $\nu = 1544 \text{ cm}^{-1}$  (N=N); UV (Ethanol):  $\lambda = 336 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 310$ , N=N); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.38$  (dq, 2-H,  $J_{1,2} = 1.7$ ,  $J_{2,3} \approx J_{2,4} \approx 1.8$ ,  $J_{2,5} = 5.1$  Hz), 1.70 (dq, 4-H,  $J_{1,4} \approx J_{4,6} \approx 1.5$ ,  $J_{3,4} = 9.0$ ,  $J_{4,5} \approx 1.8$  Hz), 2.00 (dt, 3-H,  $J_{3,5} \approx 1.8$  Hz), 2.87 (dq, 5-H,  $J_{3,5} = 1.8$  Hz), 2.98 (br. d, 1-H,  $J_{1,6} = 6.3$  Hz), 5.35 (br. d, 6-H), 7.30 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.3$  (d,  $J = 217$  Hz, C-4), 6.4 (d,  $J = 217$  Hz, C-3), 36.1 (d,  $J = 168$  Hz, C-2), 38.3 (d,  $J = 171$  Hz, C-5), 46.6 (d,  $J = 140$  Hz, C-1), 97.9 (s, C-9), 99.5 (d,  $J = 150$  Hz, C-6), 126.4–128.4 (d, C-2'-C-2"-C-6'-C-6''), 142.9 (s, C-1',1''). (3g): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.06$  (dt, 4-H,  $J_{1,4} = 0.6$ ,  $J_{2,4} = 2.6$ ,  $J_{3,4} = 8.7$  Hz), 1.92 (br. s, 1,6-H), 2.06 (m, 2,5-H), 2.58 (dt, 3-H,  $J_{2,3} = 0.9$  Hz), 6.9–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.8$  (d,  $J = 218$  Hz, C-4), 25.8 (d,  $J = 212$  Hz, C-3), 34.6 (d,  $J = 170$  Hz, C-1,6), 35.1 (d,  $J = 166$  Hz, C-2,5), 51.0 (s, C-7), 125.3, 125.6 (d, C-4',4''), 127.0, 127.9, 128.1, 131.2 (d, C-2',3',5',6',2'',3'',5'',6''), 142.4, 146.4 (s, C-1',1''). [5] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.33$  (m, 5-H), 2.80 (m, 4-H<sub>2</sub>), 2.90 (m, 1,6-H), 4.10 (dt, 2-H,  $J_{1,2} = 1.8$ ,  $J_{2,3} = 4.8$  Hz); UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda = 304 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 28700$ ), 309 (30700), 323 s (19700), 390 s nm (900).

## Photochemische Synthese von Bis( $\eta^2$ -acrylsäuremethylester)tricarboxylruthenium<sup>[\*\*]</sup>

Von Friedrich-Wilhelm Grevels, Johannes G. A. Reuvers und Josef Takats<sup>[\*\*]</sup>

Die photochemische Umsetzung von Pentacarbonylisen mit geeigneten Olefinen führt über ( $\eta^2$ -Olefin)Fe(CO)<sub>4</sub> weiter zu ( $\eta^2$ -Olefin)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub><sup>[1a]</sup> und schließlich, unter Verknüpfung der olefinischen Liganden, zu Carbonylferracyclopentan-Derivaten<sup>[1]</sup>. Nachdem wir die photochemische Syn-

Tabelle 1. Ausbeuten, Isomerenverhältnisse sowie Siede- und Schmelzpunkte der Verbindungen (2) und (3).

R <sub>exo</sub>	R <sub>endo</sub>	Verb.	Ausb. [%]	( <i>exo</i> / <i>endo</i> )	Kp oder Fp [°C/Torr] bzw. [°C]	Verb.	Ausb. [%]	( <i>exo</i> / <i>endo</i> )	Kp oder Fp [°C/Torr] bzw. [°C]
H	H	(2a)	83	(—)	55–60 (Bad)/10 <sup>-1</sup>	(3a)	27	(—)	104/730
CH <sub>3</sub>	H	(2b)	58	(1.7)	40–50 (Bad)/10 <sup>-3</sup>	(3b)	78	(1.8)	62–65/90–100
H	CH <sub>3</sub>	(2c)				(3c)			
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(2d)	100	(—)	60 (Bad)/10 <sup>-3</sup>	(3d)	39	(—)	50–60 (Bad)/15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	(2e)	59	(1.3)	80–100 (Bad)/10 <sup>-3</sup>	(3e)	81	(1.5)	40–70 (Bad)/10 <sup>-2</sup>
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(2f)				(3f)			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(2g)	72	(—)	152	(3g)	73	(—)	73–75
Biphenylylen		(2h)	79	(—)	126–128	(3h)	97	(—)	78–85

Die Bestrahlung der in Benzol gelösten 1-Pyrazoline oder 1-Pyrazolin-Gemische (2) mit einer Hg-Hochdrucklampe durch Duran führt unter Stickstoffeliminierung zu den Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-Derivaten (3)<sup>[4]</sup> (Tabelle 1).

Wie Molekülmodelle deutlich machen, tritt in den 7-*endo*-substituierten Verbindungen (3c), (3d), (3f), (3g), und ganz besonders (3h) zwischen dem *endo*-Substituenten und 4-H eine starke sterische Behinderung auf, die die Reaktivität beeinflusst. So lagern sich vom (3b)/(3c)- und (3e)/(3f)-Gemisch in CDCl<sub>3</sub> wahrscheinlich in einem durch Säurespuren katalysierten Prozeß die *endo*-Isomere (3c) und (3f) schon bei Raumtemperatur in 7-Methyl- bzw. 7-Phenylcycloheptatrien um, während die *exo*-Isomere unverändert bleiben.

Bei der Umsetzung von Tetrachlordiazocyclopentadien mit (1) beobachten wir kein Pyrazolin von Typ (2). In 11% Ausbeute ließen sich gelbe Kristalle, Fp = 148 °C, isolieren, denen wir die Fulven-Struktur (4) zuordnen<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 23. Juni, ergänzt am 20. Oktober 1980 [Z 749]

[1] a) M. Christl, *Angew. Chem.* 85, 666 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 660 (1973); b) M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* 111, 2307 (1978).

[2] 2-Diazopropionsäuremethylester setzt sich dagegen mit (1) zu zwei 1-Pyrazolinen um, die durch Bestrahlung in die beiden 7-Methyltetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-7-carbonsäuremethylester übergehen. Wir danken Prof. F.-G. Klärner, Universität Bochum, für die Mitteilung dieser Ergebnisse.

[3] M. Christl, *Chem. Ber.* 108, 2781 (1975).

[4] Die spektroskopischen Eigenschaften von (2b)–(2h) und (3b)–(3h) sind mit denen der Stammsysteme (2a) [1a, 3] und (3a) [1b, 3] in Einklang. Die Werte

diese von ( $\eta^2$ -Olefin)Ru(CO)<sub>4</sub>-Komplexen bereits beschrieben haben<sup>[2a]</sup>, berichten wir hier über deren Umsetzung zu den neuen ( $\eta^2$ -Olefin)<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>3</sub>-Komplexen.

Man erhält ( $\eta^2$ -Olefin)tetracarbonylruthenium durch Bestrahlung von Dodecacarbonylruthenium (2) mit sichtbarem Licht in Gegenwart von überschüssigem Olefin<sup>[2]</sup>. Unter Verwendung eines geeigneten Filters ( $\lambda \geq 370 \text{ nm}$ )<sup>[2a]</sup> entsteht mit Olefinen ausschließlich ( $\eta^2$ -Olefin)Ru(CO)<sub>4</sub>, während die analoge Umsetzung von (2) mit Phosphorliganden neben LRu(CO)<sub>4</sub> auch L<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>3</sub> als Primärprodukt ergibt<sup>[3]</sup>. Es ist postuliert worden, daß die durch (2) photokatalysierte Isomerisierung und Hydrosilylierung von Alkenen unter Beteiligung der Einheit „Ru(CO)<sub>3</sub>“ abläuft<sup>[3a]</sup>; bisher waren jedoch noch keine Bis( $\eta^2$ -Olefin)-Komplexe isoliert oder nachgewiesen worden, die diese Einheit enthalten.

Wir haben nun gefunden, daß durch UV-Bestrahlung der farblosen Komplexe ( $\eta^2$ -Olefin)Ru(CO)<sub>4</sub> ein Kohlenmonoxidligand durch ein Olefin substituiert werden kann. Dabei ist es nicht erforderlich, die Komplexe zu isolieren. So erhält

[\*] Dr. F.-W. Grevels [\*], Dr. J. G. A. Reuvers, Prof. Dr. J. Takats [\*\*\*] Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium (J. T.) unterstützt. Wir danken Herrn K. Schneider für seine Hilfe bei den Experimenten.

[\*\*\*] Ständige Adresse: Department of Chemistry, University of Alberta Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Canada)