

- [11] P. R. Ashton, R. Ballardini, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399.
- [12] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1358–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1297–1301.
- [13] a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J.-F. Marquis, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 177–180; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credos, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, im Druck.
- [14] P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 607–610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 571–574.
- [15] Die tetrakationischen Cyclophane A–D sind ungefähr gleich tief, aber unterschiedlich lang und breit. Die Querschnittsflächen von A, B, C und D betragen ungefähr 69, 72, 81 bzw. 88 Å². Diese Werte wurden durch Röntgenstrukturanalysen von [2]Catenanen erhalten, in denen diese Cyclophane enthalten sind (A, B, und C siehe Lit. [11], [12] bzw. [14]; D siehe Lit. [13b]).
- [16] Wir schätzen, daß die absoluten Fehler der Produktverhältnisse nicht größer als 2 % sind. Dieser Wert setzt sich aus der geringen Unsicherheit (< 1 %) bei der Integration der NMR-Signale und den Fehlern zusammen, die während des Experiments auftreten.
- [17] D. B. Amabilino, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, unveröffentlicht.
- [18] C. L. Brown, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 61–67.
- [19] Ein Tropfen der Reaktionslösung wurde entnommen und mit der Matrix (3-Nitrobenzylalkohol) für die FAB-Massenspektrometrie vermischt. Diese Lösung wurde massenspektrometrisch (Krypton-Atome, Kratos-MS-80-FAB-Massenspektrometer) untersucht.
- [20] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 647–655.
- [21] M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3651–3656.
- [22] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macroyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, New York, **1989**.
- [23] a) R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochien, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369–370; b) J. R. Fraser, B. Borecka, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1207–1213.
- [24] D. A. Offord, J. H. Griffin, *Langmuir* **1993**, *9*, 3015–3025.
- [25] Y. Hung, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4977–4984.
- [26] A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 183–278.
- [27] A. D. Cort, G. Ercolani, A. L. Iamiceli, L. Mandolini, P. Mencarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7081–7087.
- [28] Könnte man eine kontrollierte Reversibilität bei den hier vorgestellten templatgesteuerten Reaktionen erreichen, wäre eine thermodynamische Kontrolle der Catenanbildung möglich. Damit würde ein Korrekturmechanismus in Selbstorganisationsprozesse, die zur Synthese mechanisch verknüpfter molekulärer Verbindungen führen, eingeblaut werden.

Das Nonaqua**bismut**(III)-Kation **

Walter Frank*, Guido J. Reiß und Jürgen Schneider

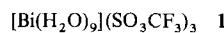
Vor beinahe 100 Jahren hat Alfred Werner im Rahmen seiner Koordinationstheorie der hydratisierten Salze zum ersten Mal das Wasser in seiner Funktion als Aqualigand an Metall-Ionen beschrieben^[11]. Heute, mehr als 60 Jahre nach der ersten röntgenographischen Charakterisierung eines Aquakomplexes^[12], liegen für die hinreichend metallischen Elemente mit wenigen Ausnahmen schlüssige Beweise für die Existenz von $M(H_2O)_n^{m+}$ -Ionen in Lösung^[13] oder im Festkörper^[14] vor. Die letzte Kenntnislücke im Bereich der Hauptgruppenmetalle, auf die vielfach hingewiesen worden ist^[15], betrifft das Element Bismut. Aus Bi^{III}-haltigen Säurelösungen, die bei Bi-Konzentrationen kleiner

[*] Prof. Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. G. J. Reiß, Dipl.-Chem. J. Schneider
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern
Telefax: Int. +631/205-2187

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. R. Eujen, Universität-Gesamthochschule Wuppertal, danken wir für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

10^{-5} mol L⁻¹ und pH-Werten kleiner 2 Aqua-Ionen enthalten sollten^[6], konnten bislang nur basische Salze mit mehrkernigen Kationen^[7] oder einkernige Komplexe mit koordinierten Anionen^[8] isoliert werden. Bei Untersuchungen zum Solvationsverhalten von Bismut(III)-trifluormethansulfonat ist es uns nun gelungen, eine Verbindung mit hydratisiertem Bi³⁺-Ion zu isolieren, deren Festkörperstruktur einschließlich der Wasserstoffatompositionen zu bestimmen und damit die letzte Lücke in der Systematik der Aquakomplexe von Hauptgruppenmetallen zu schließen.

Aus einer gesättigten Lösung von Bismut(III)-trifluormethylsulfonat (-triflat) in ca. 0.5 M wässriger Trifluormethansulfinsäure kristallisiert bei Raumtemperatur die farblose Substanz **1**, die nach schwungsspektroskopischem Befund keine Hy-



droxygruppen enthält und elementaranalytisch als Enneahydrat des Bismut(III)-triflats identifiziert wurde. Bereits aus der Isotypie mit Verbindungen des Typs [Ln(H₂O)₉](SO₃CF₃)₃ (Ln = Lanthanoid)^[9] folgt direkt, daß alle Wassermoleküle in **1** an das Metallatom gebunden sind, d. h. es liegt eine Verbindung mit einem für die Hauptgruppenelementchemie einzigartigen homoleptischen Komplexkation mit neun einzähnigen Liganden vor.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Nonaqua**bismut**(III)-Kations von **1** im Kristall bei -140°C ^[10]. Es weist kristallographische C_{3h} -Symmetrie auf, wobei die Sauerstoffatome in guter

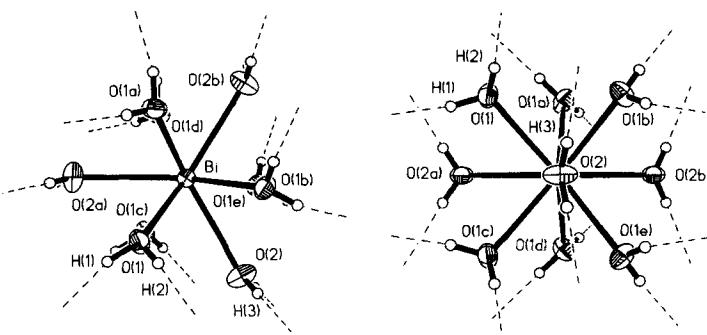


Abb. 1. Das Nonaqua**bismut**(III)-Kation, Blickrichtung [001] (links) bzw. [-1 -1 0] (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen jeweils einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; die Radien der H-Atome sind willkürlich gewählt, bezeichnet sind nur die symmetrieeinabhängigen. Die Richtungen der Verknüpfung des Kations im Kristall sind angedeutet. Bindungsstrecken [Å] und Winkel [°]: Bi-O(1) 2.448(2), Bi-O(2) 2.577(2), O(1)-H(1) 0.85(3), O(1)-H(2) 0.82(2), O(2)-H(3) 0.81(2); O(1)-Bi-O(2) 73.4(1), O(1)-Bi-O(1a) 73.3(1), O(1)-Bi-O(1c) 92.9(1), O(1)-Bi-O(1d) 139.7(1), O(1)-Bi-O(2a) 66.4(1), O(1)-Bi-O(2b) 133.3(1), H(1)-O(1)-H(2) 111(3), H(3)-O(2)-H(3c) 109(2), Bi-O(1)-H(1) 114(2), Bi-O(1)-H(2) 125(2), Bi-O(2)-H(3) 124(2).

Näherung die Eckposition eines dreifach überdachten trigonalen Prismas einnehmen, so daß die Symmetrie des Koordinationspolyeders des Bismutatoms D_{3h} nahe kommt. Die Molekülstruktur wird damit den Erwartungen für einen Komplex mit Koordinationszahl 9 ohne erkennbare stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares gerecht. Die Bi-O-Abstände liegen bei einem Bi-O(2)/Bi-O(1)-Verhältnis von 1.05^[11] und einer Summe der Brownschen Bindungsordnungen von 3.12^[12] im Erwartungsbereich. Jedes der im Kristall entlang [001] gestapelten Kationen ist über O-H···O-Wasserstoffbrücken mittlerer Stärke [O(1)···O 2.811(3) bzw. 2.762(2), O(2)···O 2.755(2) Å] mit neun Triflat-Anionen verknüpft. Die konformationsbestimmende Wirkung der Festkörperassoziation auf die

Ligandenhülle des Komplexes wird unmittelbar über die Richtung der Wasserstoffbrückenbindungen zu den Oxofunktionen der Anionen verständlich (Abb. 1). Die durch die Wasserstoffbrücken bestimmte Ausrichtung der Wasserstoffatome am O(1)-Zentrum bedingt für den gesamten Komplex eine erhebliche Abweichung von der ähnlichsten der denkbaren Anordnungen mit D_{3h} -Symmetrie. Durch Vergleich des Elementarzellenvolumens von **1** bei Raumtemperatur^[10] mit den entsprechenden Daten der isotypen Lanthanoidverbindungen^[9] kann der effektive Ionenradius (IR^{IX})^[13] des Bi³⁺-Ions in **1** zu 1.15 Å abgeschätzt werden. Es ist damit hinsichtlich seiner Größe zwischen der von Nd³⁺- (IR^{IX} = 1.163 Å) und der von Sm³⁺-Ionen (IR^{IX} = 1.132 Å) einzuordnen. Das Radienverhältnis IR^{IX}-(La³⁺)/IR^{IX}(Bi³⁺) weist mit 1.05 den typischen Wert für Bi^{III}-Verbindungen ohne ausgeprägte Aktivität des einsamen Elektronenpaares auf^[13].

Die überraschend geringe Kondensationsneigung des hydratisierten Bi³⁺-Ions in HSO₃CF₃-Lösung wird durch die Tatsache verdeutlicht, daß selbst aus den manchmal beim schnellen Einengen erhaltenen ölichen, stark übersättigten Lösungen ausschließlich **1** isoliert wird, während aus HClO₄- oder HNO₃-Lösungen entsprechender Acidität bereits bei sehr viel geringeren Bi^{III}-Konzentrationen Verbindungen mit den sechskernigen „Bismutyl-Ionen“, [Bi₆O_n(OH)_{12-2n}]⁶⁺ kristallisieren^[7]. Dies legt den Schluß nahe, daß die entsprechenden Anionen einen wesentlichen Einfluß auf die Komplexkondensation ausüben.

Die Kenntnis von **1** eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, die basische Hydrolyse und die Kondensationsreaktionen des Bi^{III}-Ions in wäßriger Lösung von Beginn an zu studieren. Mit entsprechenden Untersuchungen haben wir begonnen.

Experimentelles

1: Zu einer Suspension von 2.6 g (5.58 mmol) Bismut(III)-oxid in 5.0 g (17.72 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden bei 0°C tropfenweise 5.0 g (33.32 mmol) Trifluormethansulfosäure gegeben. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer gelblichen Masse, die in 65 mL Wasser aufgenommen wird. Aus der stark sauren Lösung werden durch Kristallisation bei Raumtemperatur insgesamt 7.4 g (81.0% bezogen auf Bi₂O₃) farblose Stäbchen von **1** gewonnen. Elementaranalyse (M_r = 818.31): C 4.59 (4.40), H 1.99 (2.22), Bi 26.3 (25.54)%; IR (Nujol, BaF₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3365 (sb), 3210 (shb), 1624 (m), 1246 (sh), 1172 (m), 1029 (s); (Nujol, ZnSe): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1033 (s), 769 (m), 638 (s), 574 (w); Raman (Pulver): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1232 (w), 1195 (w), 1050 (s), 1030 (w), 775 (s), 580 (m), 522 (w), 358 (s), 320 (m), 237 (w).

Eingegangen am 30. Juni 1995 [Z 8146]

Stichworte: Aquakomplexe · Bismutverbindungen · Koordination · Wasserstoffbrücken

- [1] A. Werner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 322, 261.
- [2] R. B. Corey, R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr.* **1933**, 84, 477.
- [3] H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157.
- [4] J. Burgess in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 305.
- [5] Beispielsweise: a) Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 694; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 420; c) J. Burgess, *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions*, Horwood, Chichester, **1988**, S. 68.
- [6] C. F. Baes, R. E. Messmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, **1976**, S. 382.
- [7] a) F. Lazarini, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 448; *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, 8, 69; b) B. Sundvall, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1979**, 33, 219.
- [8] F. Lazarini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 1144.
- [9] J. McB. Harrowfield, D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 483.
- [10] C₃H₁₈BiF₆O₁₈S₃, M_r = 818.31; Kristallabmessungen: 0.07 × 0.25 × 0.80 mm³, hexagonal, Raumgruppe P6₃/m, a = 13.855 (2), c = 7.313 (2) Å, Z = 2, V = 1215.7 (4) Å³ ($V_{18^{\circ}C}$ = 1234.5 (4) Å), $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.235 Mg m⁻³, T = -140 ± 1 °C, $2\theta_{\text{max.}}$ = 83.9°, Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), ω

Scan, 4211 gemessene, 1586 unabhängige und 1472 beobachtete Reflexe mit $F > 4\sigma(F_0)$, LP- und numerische Absorptionskorrektur (μ = 7.648 mm⁻¹, $T_{\text{min.}}$ = 0.121, $T_{\text{max.}}$ = 0.602), Schweratommethode, Minimierung von $\Sigma w(F_0 - F_c)^2$ mit $w = \sigma^{-1}$, 73 verfeinerte Parameter, R = 0.023, wR = 0.014; $\Delta\varrho_{\text{max.}}/\Delta\varrho_{\text{min.}}$ = +0.9/-1.6 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59065 angefordert werden.

- [11] M. C. Fava, D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.* **1981**, 28, 309.
- [12] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 441. Bei der Ermittlung des Werts für $r_0(\text{Bi}-\text{O})$ wurde nicht hinsichtlich Verbindungen mit oder ohne stereochemischer Aktivität der einsamen Elektronenpaare unterschieden. Für eine Verbindung ohne Einfluß des einsamen Elektronenpaares ist deshalb mit $\Sigma s(\text{Bi}-\text{O}) > 3$ zu rechnen.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.

Hinweise auf einen Fragmentierungsmechanismus bei Coenzym-B₁₂-abhängigen Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts**

Birgitta Beatrix, Oskar Zelder, Friedrich K. Kroll, Gissur Örlygsson, Bernard T. Golding* und Wolfgang Buckel*

Professor Albert Eschenmoser zum 70. Geburtstag gewidmet

In dieser Arbeit stellen wir eine neue mechanistische Hypothese für die bemerkenswerten Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts vor, die von den Coenzym-B₁₂-abhängigen Enzymen Glutamat-Mutase (EC 5.4.99.1) aus *Clostridium tetanomorphum* und *C. cochlearium*, 2-Methylenglutarat-Mutase (EC 5.4.99.4) aus *C. barkeri* sowie Methylmalonyl-CoA-Mutase (EC 5.4.99.2) aus Menschen, Tieren und Bakterien katalysiert werden^[1]. Das Substrat der Glutamat-Mutase ist (S)-Glutamat **1a** (Schema 1), das zu (2S,3S)-3-Methylaspartat **4a** umgewandelt wird; 2-Methylenglutarat-Mutase katalysiert die Bildung des höher verzweigten (*R*)-3-Methylitaconats (2-Methylen-3-methylsuccinat) **5a** aus 2-Methylenglutarat **2a**, während Methylmalonyl-CoA-Mutase das Gleichgewicht zwischen Succinyl-CoA **3a** und (*R*)-Methylmalonyl-CoA **6a** einstellt. Jedes dieser Substrate **1a**–**3a** enthält einen Propionatrest, an dem die Umlagerung stattfindet. Ein Wasserstoffatom wandert jeweils *intermolekular* von C-2 nach C-3 des Propionatrests über das 5'-Kohlenstoffatom des 5'-Desoxyadenosylrestes des Coenzyms B₁₂, wobei die terminalen Methylgruppen der Produkte **4a**–**6a** gebildet werden. Die Substituenten an C-3 des Propionatrests – Glycyl, Ethenyl-1-carboxylat (2-Acrylat) oder Formyl-1-CoA – wandern *intramolekular* in die entgegengesetzte Richtung. Stereochemische Untersuchungen dieser Umlagerungen haben ergeben, daß bei dem Substrat **1a** das Atom H_{Si} von der Methylengruppe, die der Carboxygruppe benachbart ist, entfernt wird, während bei den Substraten **2a** und **3a** das entsprechende Atom H_{Re} wandert. Bei den Substraten **1a** und **2a** findet bei der Umlagerung an C-3 des Propionatrests eine Inversion statt, während bei Substrat **3a**

[*] Prof. Dr. W. Buckel, Dr. B. Beatrix, Dr. O. Zelder, G. Örlygsson
Laboratorium für Mikrobiologie
Fachbereich Biologie der Universität
Karl-von-Frisch-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28583
E-mail: buckel@mail.uni-marburg.de

Prof. Dr. B. T. Golding, Dr. F. K. Kroll
Department of Chemistry, Bedson Building, University of Newcastle
GB-Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Commission of European Communities, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.