

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (2a) im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Pt—N(1)	2.07(2)	N(1)—N(2)	1.39(3)
N(2)—Cr	2.14(2)	Cr—N(4)	2.16(2)
N(3)—N(4)	1.38(2)	Pt—N(3)	2.05(2)
Pt—N(1)—N(2)	121(1)	N(1)—N(2)—Cr	125(1)
N(2)—Cr—N(4)	85.6(7)	Cr—N(4)—N(3)	124(1)
N(4)—N(3)—Pt	120(1)	N(3)—Pt—N(1)	84.2(7)

Diese Beobachtungen interessieren besonders deshalb, weil die bisher gewonnenen Strukturdaten ausschließlich von Verbindungen stammen, in denen jedes Metallatom die gleiche Umgebung hat. In diesen Spezies hat der zentrale Ring bemerkenswert variierende Geometrien – von der Sesselform in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_2]^{[2a]}$ über die planare Anordnung in $[\text{Ni}(\text{NO})(\mu\text{-C}_3\text{N}_2\text{HMe}_2)_2]^{[2b]}$ bis zur Bootform im Co^I-Analogon der Nickelverbindung^[2c]. Im Komplex (2a), in dem die Pyrazolylbrücken zwei verschiedene Metalle in verschiedenen Umgebungen und mit unterschiedlichen formalen Oxidationszahlen verbinden, hat der zentrale Ring die Form eines tiefen Bootes; der Pt—Cr-Abstand beträgt nur 3.69 Å. Die Fähigkeit des zweizähligen Pyrazolyliganden zur Bildung stark differierender Konformationen könnte im Zusammenhang mit elektrischen oder katalytischen kooperativen Effekten zwischen benachbarten Metallzentren von Bedeutung sein.

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 610]

- [1] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 10, 1372 (1971); G. Minghetti, G. Banditelli, F. Bonati, *Chem. Ind. (London)* 1977, 123; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1851.
- [2] a) B. F. Fieselmann, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* 17, 2074 (1978); b) K. S. Chong, S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 57, 3090 (1979); c) *ibid.* 57, 3119 (1979).
- [3] Alle beschriebenen Komplexe ergaben korrekte C,H,N-Analysendaten und passende Spektren.
- [4] (2a) kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.564(5)$, $b = 11.164(6)$, $c = 14.980(8)$ Å, $\alpha = 78.66(5)$, $\beta = 87.61(5)$, $\gamma = 65.35(4)^\circ$, $U = 1424$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.70$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 56.9$ cm⁻¹. 4406 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, Graphit-Monochromator ($2\theta \leq 50^\circ$), Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer. Anwendung des MULTAN-Programms erleichterte die Bestimmung der Koordinaten von Pt und Cr. Vollmatrix-Kleinstquadrat-Verfeinerung führte schließlich zu $R = 0.088$.

Aufrechte, unsymmetrische Koordination in einem Cyclopropenyl-Nickel-Komplex: Synthese und Struktur von $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Von Carlo Mealli, Stefano Midollini, Simonetta Moneti und Luigi Sacconi^[*]

Eine unsymmetrische Koordination des Cyclopropenylionens ist bisher nur für $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Pt}(\text{Ph}_3)_2]\text{PF}_6$ bekannt^[1].

[*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. C. Mealli, Dr. S. Midollini, Dr. S. Moneti
Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università,
Laboratorio CNR
39 Via J. Nardi, I-50132 Firenze (Italien)

C_3Ph_3^+ bildet hier ein gleichschenkliges Dreieck mit einer längeren (1.58 Å) und zwei kürzeren (1.39 Å) Seiten. Das PtP_2 -Fragment ist zur Basis hin verschoben, und diese liegt nahezu in einer Ebene mit der PtP_2 -Einheit („in-plane“-Konformation).

Uns gelang die Synthese des analogen Nickelkomplexes $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (1), dessen Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß die C_3Ph_3^+ -Einheit in bisher nicht bekannter Art unsymmetrisch an das Metall koordiniert ist (Abb. 1)^[2].

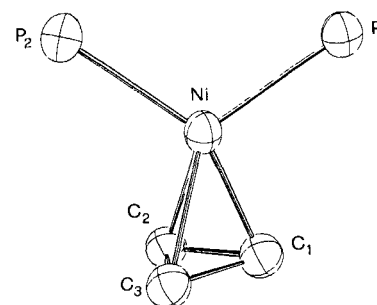
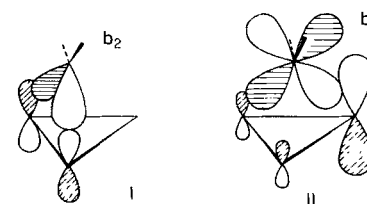


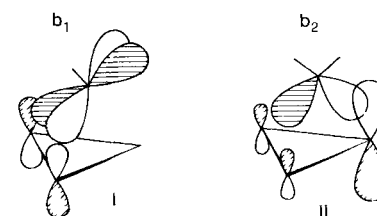
Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Gerüsts des Komplexations in (1). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni—P1 = 2.242(4), Ni—P2 = 2.234(4), Ni—C1 = 1.91(1), Ni—C2 = 2.02(1), Ni—C3 = 2.07(1), C1—C2 = 1.46(2), C1—C3 = 1.44(2), C2—C3 = 1.34(2), P1—Ni—P2 = 107.4(2), C1—Ni—C2 = 43.7(5), C1—Ni—C3 = 42.1(5), C2—Ni—C3 = 38.4(4), C1—C2—C3 = 61.4(8), C1—C3—C2 = 63.4(9), C2—C1—C3 = 55.2(8).

Auch in diesem Komplex bildet das Cyclopropenylion ein gleichschenkliges Dreieck, jedoch ist die Basis (1.35 Å) hier kürzer als die beiden Seiten (1.43 Å). Das Nickelatom ist von den Kohlenstoffatomen der Basis 2.02 bzw. 2.07 Å, von dem an der Spitze des Dreiecks aber nur 1.91 Å entfernt. Die Ebene des NiP_2 -Fragments bildet mit der Basis des Dreiecks nahezu einen rechten Winkel (84.09°). Diese „aufrechte“ („upright“) Konformation ist von der des Platinkomplexes grundverschieden.

Die Bindungsverhältnisse in den beiden Komplexen können erklärt werden, wenn man die Wechselwirkung der b_1 - und b_2 -Orbitale der MP_2 -Fragmente (hauptsächlich d_{xz} und d_{yz} -Orbitale) mit den beiden π -Orbitalen des Cyclopropenylionens als wesentliche bindende Wechselwirkung ansieht^[3].

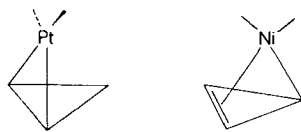


Im Platinkomplex hat das b_2 -Orbital eine günstige Anordnung für die bindende Wechselwirkung mit dem antibindenden π^* -Orbital I des Cyclopropenylionens, während fast keine Überlappung zwischen b_1 und II möglich ist.



Im Nickelkomplex ist die Situation umgekehrt. Aufgrund der 90°-Drehung des NiP_2 -Fragmentes wie auch der sehr kurzen Bindung zwischen Ni- und apicalem C-Atom ist die

Überlappung zwischen b_2 und II groß, zwischen b_1 und I hingegen nur gering. Die Kürze der „Basis“-C—C-Bindung im C_3Ph_3 -Ring – sie ist mit 1.35 Å kaum länger als die Doppelbindung im Ethylen (1.337(2) Å)^[4] – deutet auf eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen dieser Bindung und Nickel hin. (Zur Diskussion siehe auch ^[5].)

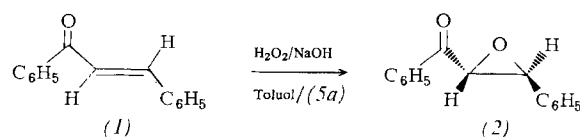


Arbeitsvorschrift

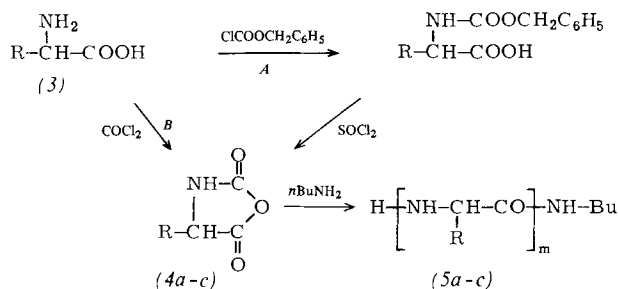
Alle Versuche wurden unter N_2 in sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. 366 mg (1 mmol) Triphenylcyclopropenylumperchlorat in 20 ml Methanol wurden zu einer Lösung von 611 mg (1 mmol) $(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2$ in 20 ml Benzol gegeben. Nach Zusatz von 386 mg (1 mmol) Bu_4NPF_6 in 20 ml Butanol läßt man die Lösungsmittel langsam verdampfen; dabei bilden sich rote Kristalle; Ausbeute 75%.

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 609]

- [1] M. D. McClure, D. L. Weaver, J. Organomet. Chem. 54, C59 (1973).
 [2] Philips PW 1100 automatisches Diffraktometer, $a = 15.815(4)$, $b = 13.781(4)$, $c = 12.764(4)$ Å, $\alpha = 114.06(9)$, $\beta = 95.92(9)$, $\gamma = 97.74(9)$, Punktgruppe $P1$, $Z = 2$; $R = 0.079$ für 2919 Reflexe mit $|I| > 3(I)$.
 [3] T. A. Albright, R. Hoffmann, Yuk-Ching Tse, T. D'Ottavio, J. Am. Chem. Soc. 101, 3812 (1979).
 [4] L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, J. Chem. Phys. 42, 2683 (1965).
 [5] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, L. Thorn, J. Am. Chem. Soc. 101, 3801 (1979).



interessante Alternative zur Verwendung von Enzymen^[1]. Jedoch haben viele der bisher bekannten Beispiele^[2] erhebliche Nachteile, sei es eine zu geringe optische Ausbeute^[2a], eine extrem lange Reaktionszeit^[2b] oder die Notwendigkeit der Anwendung großer Proteinmengen^[2c,d]. Wir beschreiben hier das unseres Wissens erste Beispiel einer nahezu stereospezifischen Reaktion mit einem leicht zugänglichen synthetischen chiralen Polypeptid, die keinen der genannten Nachteile hat. Mit Poly[(S)-alanin] (5a), Poly[5-benzyl-(S)-glutamat] (5b) und Poly[5-butyl-(S)-glutamat] (5c) als Katalysato-



a , $R = CH_3$; b , $R = (CH_2)_2COOCH_2C_6H_5$;
 c , $R = (CH_2)_2COO(CH_2)_3CH_3$
 $m = 10$

Schema 1

Tabelle 1. Epoxidierung von Chalkon (1) in Gegenwart von Polypeptiden (5). In allen Fällen entstand linksdrehendes Epoxid (2) [a].

Nr.	Poly-peptid	(1) [g]	NaOH/H ₂ O ₂ [b] [ml]	Toluol [g]	(5) [g]	(5):(1)	t [h]	chem. Ausb. [c] [%]	opt. Ausb. [d] [%]
1	—	1	4.4	6	—	—	48	0	—
2	(5a)	1	4.4	6	0.2	0.2:1	48	76	86
3	(5a)	1	4.4	6	0.4	0.4:1	48	70	86
4	(5a)	1	4.4	6	0.8	0.8:1	48	26	97
5	(5a)	0.5	4.4	6	0.4	0.8:1	24	85	93
6	(5a)	0.5	8.8	6	0.4	0.8:1	48	80	93
7 [e]	(5a)	0.5	4.4	6	0.4	0.8:1	48	36	72
8	(5b)	1	4.4	6	1.3	1.3:1	48	6	57
9	(5b)	1	8.8	13	0.65	0.65:1	144	12	11
10	(5b)	1	8.8	26	1.3	1.3:1	144	8	11
11	(5c)	1	4.4	6	0.98	0.98:1	48	10	28

[a] Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift. [b] Festes NaOH in 30% H₂O₂ (0.08 g/ml). [c] Säulenchromatographisch über Silicagel isoliertes Produkt. [d] $100 \times [\alpha]_{578}^{20}/214$; Maximalwert $[\alpha]_{578}^{20} = -214$ ($c = 1.6$ in Dichlormethan). [e] Einmal zurückgewonnenes Polymer.

„Synthetische Enzyme“: Hochstereoselektive Epoxidierung von Chalkon im Dreiphasensystem Toluol-Wasser-Poly[(S)-alanin]^[**]

Von Sebastián Juliá, Jaume Masana und Juan Carlos Vega^[*]

Die Anwendung synthetischer Peptide als stereoselektive Katalysatoren in organischen Reaktionen erwies sich als in-

[*] Prof. Dr. S. Juliá, Chem. Eng. J. Masana
 Departamento de Química Orgánica
 Instituto Químico de Sarriá
 Barcelona 17 (Spanien)
 Dr. J. C. Vega
 Pontificia Universidad Católica de Chile
 Santiago (Chile)

[**] Diese Arbeit wurde von INAPE (J. M.) und dem spanischen Ministerio de Universidades e Investigación (J. C. V.) unterstützt.

ren bei der Epoxidierung von Chalkon (1) erreichten wir bei gutem Umsatz optische Ausbeuten an linksdrehendem Epoxid (2) von über 90%.

Epoxychalkon (2), dessen absolute Konfiguration kürzlich bestimmt wurde^[3], ist schon früher mit Benzylchininiumchlorid als Phasen-Transfer-Katalysator, jedoch mit einer optischen Ausbeute von nur 34%, erhalten worden^[2a]. Die Synthese der Polypeptide gelang nach den in Schema 1 gezeigten Methoden^[4], wobei sich A für Polyalanin und B für die Polyglutamate als geeigneter erwies.

Die N-Carboxy-anhydride (4) wurden mit n-Butylamin polymerisiert; das Molverhältnis 10:1 deutet darauf hin, daß die Peptide im Durchschnitt zehn Aminosäuren enthalten. Sie liegen nach ihren IR-Daten sowohl in gestreckter als auch in helicoïder Konformation vor^[5].

Aus den Ergebnissen der Experimente (Tabelle 1) lassen sich folgende Schlüsse ziehen: