

kürzer (ca. 0.07 Å). Bemerkenswerterweise sind sie auch signifikant kürzer als in unkomplexiertem **2b** (2.540(1) Å)<sup>[4]</sup>. Die P-Ge-P-Winkel an Ge2/Ge4 (101.5(1)/99.7(1)°), deren Elektronenpaare als Donoren für Ge3 fungieren, sind gegenüber denen an Ge1/Ge5 (95.3(1)/96.3(1)°) deutlich aufgeweitet. Letztere stimmen gut mit denen in **2b**<sup>[4]</sup> überein. Die Bindungsverkürzung und Winkelauflaufweitung scheint damit den Verhältnissen bei der Komplexierung von Phosphanen R<sub>3</sub>P analog zu sein. Aufschlußreich ist auch ein Vergleich von **4b** mit dem Koordinationspolymer GeCl<sub>2</sub>·Dioxan **3**, bei dem lineare C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>-Ge-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>-Ketten vorliegen<sup>[8]</sup>. Der Winkel Cl-Ge-Cl ist in **3** ähnlich klein wie der Winkel Ge2-Ge3-Ge4 in **4b**. In Übereinstimmung mit den Erwartungen besetzen also in beiden Komplexen die jeweils elektronegativeren Donoratome (**3**: O; **4b**: Cl) die axialen Positionen des pseudotbp Gerüsts, und die Ge-Cl-Bindungen sind dementsprechend in **3** kürzer als in **4b**.

Insgesamt ergibt sich für **4b** eine gewinkelte Ge<sub>5</sub>-Kette; damit ist es unter Berücksichtigung der (formalen) Oxidationsstufen als gemischtsvalente Verbindung (Ge<sup>I</sup>-Ge<sup>I</sup>-Ge<sup>II</sup>-Ge<sup>I</sup>-Ge<sup>I</sup>) aufzufassen. Eine „Kettenverlängerung“ zu einem Koordinationspolymer mit Ge-Ge-Ketten erscheint attraktiv, da die terminalen Ge-Atome der Bisgermandiyl-liganden prinzipiell ebenfalls als Donoratome für GeCl<sub>2</sub> fungieren können.

Eingegangen am 10. März 1987 [Z 2132]

- [1] W. Petz, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1019.
- [2] J. J. Zuckerman, *XIth Int. Conf. Organomet. Chem.* 1983 (Callaway Gardens, GA, USA), Abstr. S. 167.
- [3] a) M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* 97 (1985) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 223; b) S. J. Archer, K. R. Koch, S. Schmidt, *Inorg. Chim. Acta* 126 (1987) 209, zit. Lit.
- [4] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 7.
- [5] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, unveröffentlicht.
- [6] Kristallstrukturbestimmung: Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda=0.71069$  Å, Graphit-Monochromator,  $T=-40^\circ\text{C}$ ; monoklin, P2<sub>1</sub>/n,  $a=21.886(3)$  Å,  $b=11.977(1)$ ,  $c=22.339(3)$  Å,  $\beta=96.47(1)^\circ$ ,  $V=5818.4$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{theor}}=1.442$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z=4$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha)=29.3$  cm<sup>-1</sup>, 8058 unabhängige Reflexe, davon 6222 mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  „beobachtet“ ( $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega=0.8^\circ$ ,  $+h, +k, \pm l$ ,  $(\sin\theta/2)_{\text{max}}=0.549$ ). Lösung durch automatisierte Patterson-Methode (SHELXS-86),  $R=0.044$ ,  $R_w=0.045$ ,  $w=1/\sigma^2(F_0)$  für 460 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, GFMLX),  $\Delta\rho_{\text{fin}}=0.60$  eÅ<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52416, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Vgl. z. B.  $d(\text{Ge}-\text{Ge})=2.541$  Å in  $[(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2)_2\text{Ge}]_n$ ; S. Masamune, Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6136.
- [8] V. I. Kulishov, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, O. M. Nefedov, S. P. Koslenikov, B. L. Perl'mutter, *Zh. Strukt. Khim.* 11 (1970) 71.

## Kristallstruktur der η<sup>1</sup>-Allyl-Grignard-Verbindung Bis(allylmagnesiumchlorid-TMEDA)\*\*

Von Michael Marsch, Klaus Harms, Werner Massa und Gernot Boche\*

Während Allylübergangsmetall-Komplexe<sup>[1]</sup> und neuerdings auch Allyllithium-Verbindungen<sup>[2-4]</sup> im Festkörper-

\* Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dr. K. Harms,  
Priv.-Doz. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) gefördert. – TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylenthylendiamin.

untersucht worden sind, stand die Kristallstrukturbestimmung einer Allyl-Grignard-Verbindung aus. Im folgenden berichten wir über diejenige von Bis(allylmagnesiumchlorid-TMEDA) **1**.

Allylmagnesiumchlorid-TMEDA kristallisiert – wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab (Abb. 1) – als Dimer **1** aus einer Tetrahydrofuran(THF)-Lösung, die mit TMEDA versetzt wurde<sup>[5,6]</sup>. Die beiden Allylmagnesiumchlorid-TMEDA-Einheiten sind über einen Mg-Cl-Mg-Cl-Vierring verknüpft, wobei die Abstände Mg-Cl (240.0(1) pm) und Mg-Cl' (269.4(1) pm) deutlich voneinander abweichen.

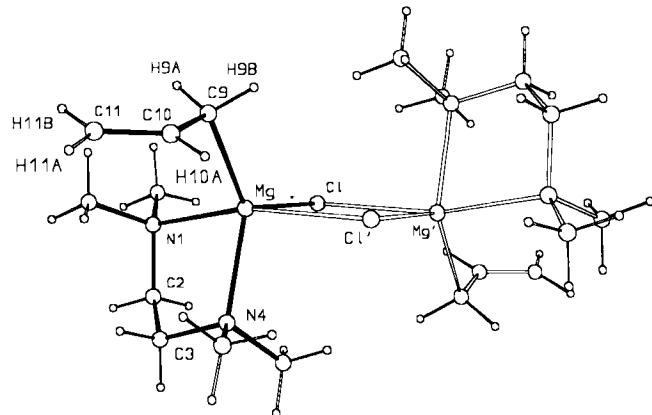


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg-Cl 240.0(1), Mg-Cl' 269.4(1), C9-Mg 217.9(3), C10-Mg 300.5(3), Mg-N1 228.5(2), Mg-N4 221.1(2), C9-C10 144.2(4), C10-C11 133.5(4); Mg-C9-C10 110.5(2), C9-C10-C11 130.2(3), H9A-C9-H9B 109(2), H11A-C11-H11B 119(2), C9-C10-H10A 114(1), C11-C10-H10A 115.5(1.5), C10-C11-H11A 123.6(1.6), C10-C11-H11B 117.3(1.6), Cl-Mg-Cl' 84.69(3), Mg-Cl-Mg' 95.32(3), Cl-Mg-C9 125.29(7), N1-Mg-C9 99.26(8), N1-Mg-N4 80.28(7), Cl-Mg-N4 107.18(6), Cl'-Mg-N4 87.84(5); Torsionswinkel [°]: C11-C10-C9-Mg - 109.2(3), C11-C10-C9-H9A 14(1), C11-C10-C9-H9B 138(1).

Das besondere Merkmal von **1** ist die η<sup>1</sup>-Allyl-Magnesium-Bindung. So beträgt der Abstand C9-Mg 217.9(3) pm und liegt damit im Bereich von C-Mg-Abständen in Allyl-Grignard-Verbindungen<sup>[7]</sup>. Zwischen C10 und Mg (300.5(3) pm) sollte keine Bindung bestehen. Dem Winkel C10-C9-Mg (110.5(2)°) und dem Torsionswinkel C11-C10-C9-Mg (-109.2(3)°) kann man entnehmen, daß das Mg-Atom deutlich aus dem Allyl-CCC-Teil hinausragt. Dementsprechend werden H9A und H9B „nach innen“ verdreht.

In vielen Allylübergangsmetall-Komplexen<sup>[1]</sup> sowie in (1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether)<sub>n</sub> **2**<sup>[3]</sup> findet man dagegen η<sup>3</sup>-Strukturen; Allyllithium-Pentamethyl-diethylethertriamin **3** weist zumindest eine stark unsymmetrische η<sup>3</sup>- (wenn nicht eine η<sup>2</sup>-)Allyllithium-Bindung auf<sup>[4]</sup>. Der η<sup>1</sup>-Struktur von **1** entsprechend sind die C-C-Abstände im Allylteil verschieden: C10-C11 133.5(4) pm und C9-C10 144.2(4) pm. Der Winkel C9-C10-C11 ist mit 130.2(3)° deutlich aufgeweitet, so daß er in die Nähe des CCC-Winkels in den Allyllithium-Verbindungen **2** (131(1)°)<sup>[3]</sup> und **3** (131.5(3)°)<sup>[4]</sup> kommt. Die Bindungswinkel an C9 entsprechen der tetraedrischen und diejenigen an C11 der trigonalen Geometrie (siehe Legende zu Abb. 1). Die Wasserstoffatome H10A, H11A und H11B liegen in der Ebene C9-C10-C11.

Schon früher war für Allyl-Grignard-Verbindungen in Lösung eine η<sup>1</sup>-Struktur gefunden worden. Klassische

NMR-Untersuchungen hierzu stammen von *Roberts* et al.<sup>[8]</sup>. Den Beweis erbrachten *Schlosser* und *Stähle* mit Hilfe der Isotopenstörungsmethode<sup>[10]</sup>. *Benn* und *Rufińska* et al. belegten die  $\eta^1$ -Struktur mit  $^{25}\text{Mg}$ -NMR-Daten<sup>[11]</sup> und  $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten<sup>[11]</sup>. Auch ab-initio-Rechnungen an („gasförmigem“) Allylmagnesiumhydrid favorisieren eine  $\eta^1$ -Struktur, die der Festkörperstruktur 1 ähnlich ist<sup>[12]</sup>. Besondere Abweichungen findet man bei der Bindungslänge C9-C10, die 149.9 statt 144.2(4) pm beträgt, und bei der Lage des Mg-Atoms, das den Rechnungen zufolge eine Position einnimmt, die „einen Kompromiß darstellt zwischen einer „klassischen“ Geometrie und einer überbrückten Struktur“<sup>[12]</sup>.

Fazit: Die Struktur von 1 im Festkörper sollte ein gutes Modell für die Struktur von Allyl-Grignard-Verbindungen in Lösung und ein Maß für weitere Rechnungen sein.

Eingegangen am 13. April 1987 [Z 2203]

- [1] Wichtige Arbeiten: a) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 151; b) R. Uttech, H. Dietrich, *Z. Kristallogr.* 122 (1965) 60; c) U. Franke, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 305; d) J. A. Kaduk, A. T. Poulos, J. A. Ibers, *ibid.* 127 (1977) 245 (in dieser Arbeit wird die Struktur vieler Allylübergangsmetall-Komplexe diskutiert); e) T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4201; f) D. M. P. Mingos in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 1; g) T. H. Cymbaluk, R. D. Ernst, V. W. Day, *Organometallics* 2 (1983) 963; h) R. Benn, A. Rufińska, *ibid.* 4 (1985) 209, zit. Lit.; i) R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X. Zhang, *ibid.* 4 (1985) 285, zit. Lit.; j) P. W. Jolly, *Angew. Chem.* 97 (1985) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 283.
- [2] H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3422.
- [3] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104.
- [4] U. Schümann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 299.
- [5] Herstellung: 2 mL einer 2.0 M Allylmagnesiumchlorid-Lösung in THF (Aldrich) wurden mit 2 mL TMEDA (13.3 mmol) bei 20°C versetzt. Die farblosen Kristalle lassen sich nach 12 h abtrennen. Ausbeute: 100%.
- [6] Röntgen-Strukturanalyse: 150 K, farblose Kristalle ca. 0.5 · 0.4 · 0.6 mm<sup>3</sup>,  $P2_1/n$ ,  $a = 844.5(1)$ ,  $b = 1102.0(1)$ ,  $c = 1350.4(1)$  pm,  $\beta = 92.58(1)$ °,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.148 \text{ g cm}^{-3}$ . Es wurden 3254 Reflexe gemessen (Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung), von denen nach Lp-Korrektur und Mittelung äquivalenter Reflexe 1353 mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$  für die Rechnungen benutzt wurden. Lösung mit direkten Methoden, anisotrop Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die H-Atome am TMEDA wurden auf berechneten Lagen (C-H 96 pm) mit gemeinsamen Temperaturfaktoren für die CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Wasserstoffatome nach einem Reitermodell verfeinert, die H-Atome an C9, C10 und C11 zunächst berechnet, dann mit festen C-H-Abständen (96 pm) isotrop verfeinert.  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.037$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$ , 152 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52424, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Beispieleweise: a) Ethylmagnesiumbromid · 2 Diethylether, C-Mg 215(2) pm; L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5375; b) Bis(ethylmagnesiumbromid-Triethylamin)<sub>2</sub>, C-Mg 218 pm; J. Toney, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* 1967, 1168.
- [8] a) J. E. Nordlander, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1769; b) G. M. Whitesides, J. E. Nordlander, J. D. Roberts, *Discuss. Faraday Soc.* 34 (1962) 185; c) *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2010; d) Diallylmagnesium: H. E. Zieger, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1976; e) D. Leibfritz, B. O. Wagner, J. D. Roberts, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 763 (1972) 173 [9].
- [9] Siehe auch: D. A. Hutchinson, K. R. Beck, R. A. Benkeser, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7075.
- [10] a) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; b) M. Stähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 277.
- [11] R. Benn, H. Lehmkühl, K. Mehler, A. Rufińska, *Angew. Chem.* 96 (1984) 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 534.
- [12] T. Clark, C. Rohde, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344.

## Präzipitate mit $\beta$ -Faltblattstruktur durch Mischen wäßriger Lösungen von helicalem Poly(D-lysine) und Poly(L-lysine)\*\*

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop\*, Matthias Krull und Georg Büldt

Alkalische Lösungen von Poly(D-lysine) ( $c = 3 \cdot 10^{-2}$  monomol/L, pH = 11; mittlere Kettenlänge  $n = 373$ , Sigma) und von Poly(L-lysine) ( $c = 3 \cdot 10^{-2}$  monomol/L, pH = 11;  $n = 430$ , Sigma) sind unter Stickstoff bei Raumtemperatur wochenlang stabil und klar. Die Lösung von Poly(L-lysine) enthält *P*- oder rechtsgängige Helices, die durch ihre molaren Elliptizitäten  $[\theta]_1$  pro Aminosäurerest in CD-Spektren charakterisiert werden<sup>[1,2]</sup>. Die  $[\theta]$ -Werte unmittelbar nach dem Herstellen der Lösung und die nach einer Woche unterscheiden sich nur geringfügig:  $[\theta]_{219} = -31000$  bzw.  $-27000$ ;  $[\theta]_{206} = -30000$  bzw.  $-28000$ ;  $[\theta]_{189} = 74000$  bzw.  $70000$  Grad cm<sup>2</sup>/dmol. Das gleiche gilt für die *M*-Helix von Poly(D-lysine):  $[\theta]_{219} = 31000$  bzw.  $34000$ ;  $[\theta]_{206} = 31000$  bzw.  $33000$ ;  $[\theta]_{189} = -73000$  bzw.  $-71000$  Grad cm<sup>2</sup>/dmol. Beide Lösungen zeigen in D<sub>2</sub>O zudem IR-Banden bei 1636 cm<sup>-1</sup>, die typisch für  $\alpha$ -Helices sind<sup>[3]</sup>.

Mischt man gleiche Volumina der klaren Lösungen, so bildet sich innerhalb weniger Minuten ein farbloser Niederschlag. Das racemische Gemisch fällt praktisch quantitativ aus, die Assoziationskonstante *K* ist größer als  $9 \cdot 10^8$  monomol Lysin/L. Ein ähnliches Phänomen wurde unseres Wissens bisher nur bei den Methylestern der *M*- und *P*-helicalen Polyglutamate in organischen Lösungsmitteln beobachtet<sup>[4]</sup>. Wir erklären es durch irreversible Vereinigung der ungeordneten Enden der *P*- und *M*-Helices (=  $\alpha$ -Strukturen) und damit verbundene Bildung von unlöslichen Blattstrukturen (=  $\beta$ -Strukturen). Die  $\beta$ -Strukturen wachsen dann auf Kosten der  $\alpha$ -Strukturen. Eine Umwandlung des gesamten Polypeptids in ein Knäuel tritt als Zwischenstufe nicht auf.

Als wahrscheinlichste Struktur für das racemische Aggregat schlagen wir ein antiparalleles Faltblatt vor, das dem von *Pauling* und *Corey* beschriebenen „polar pleated sheet“ entspricht<sup>[5]</sup>. Die Hinderung der Aggregation durch die Seitenketten wäre hier minimal, so daß Faltung und Kurvatur der einzelnen Blätter zu „Fässern“<sup>[6]</sup> wenig ausgeprägt sein sollten. Die Länge der gerüstverknüpfenden Wasserstoffbrücken ist in dieser Struktur ebenfalls minimal (Abb. 1). In der racemischen  $\beta$ -Struktur ist insgesamt die sterische Hinderung geringer als im reinen Enantiomer.

Die Annahme einer  $\beta$ -Struktur für den racemischen Niederschlag basiert auf folgendem: 1) Die licht- und elektronenmikroskopischen Bilder des Niederschlags weisen auf eine Blattstruktur hin (Abb. 2a). 2) Die Röntgen-Reflexe des Niederschlags sind mit einer Blattstruktur in Einklang, nicht aber mit Helices<sup>[7,8]</sup>. Röntgen-Pulveraufnahmen des Präzipitats (Abb. 2b) zeigen Ringe bei 0.46 (Kettenabstand), 0.74 und 1.46 nm (Blattabstand)<sup>[7,8]</sup>, während die charakteristischen Reflexe für eine Helix bei 0.54 und 0.15 nm fehlen. Die Ringe zwischen 2.0 und 4.9 nm deuten ungeklärte Überstrukturen an, die auch in elektronenmikroskopischen Aufnahmen sichtbar werden (Abb. 2a). 3)

[\*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, Dipl.-Chem. M. Krull  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. G. Büldt  
Institut für Physik der Freien Universität  
Arnimallee 14, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 312) und der Förderungskommission der Freien Universität gefördert.