

NMR-Untersuchungen hierzu stammen von Roberts et al.^[8]. Den Beweis erbrachten Schlosser und Stähle mit Hilfe der Isotopenstörungsmethode^[10]. Benn und Ruffinska et al. belegten die η^1 -Struktur mit ^{25}Mg -NMR-Daten^[11] und $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten^[11b]. Auch ab-initio-Rechnungen an („gasförmigem“) Allylmagnesiumhydrid favorisieren eine η^1 -Struktur, die der Festkörperstruktur 1 ähnlich ist^[12]. 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“^[12].

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. Steinrück, 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. Ruffinska, *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 mm³, $P2_1/n$, $a = 844.5(1)$, $b = 1102.0(1)$, $c = 1350.4(1)$ pm, $\beta = 92.58(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.148 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden 3254 Reflexe gemessen (Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -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, anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die H-Atome am TMEDA wurden auf berechneten Lagen (C-H 96 pm) mit gemeinsamen Temperaturfaktoren für die CH_2 - und CH_3 -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] Beispielsweise: 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)₂, 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. Grutznier, *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. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Ruffinska, *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 β -Faltblattstruktur durch Mischen wässriger Lösungen von helicalem Poly(D-lysin) und Poly(L-lysin)**

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

Alkalische Lösungen von Poly(D-lysin) ($c = 3 \cdot 10^{-2}$ monomol/L, pH = 11; mittlere Kettenlänge $n = 373$, Sigma) und von Poly(L-lysin) ($c = 3 \cdot 10^{-2}$ monomol/L, pH = 11; $n = 430$, Sigma) sind unter Stickstoff bei Raumtemperatur wochenlang stabil und klar. Die Lösung von Poly(L-lysin) enthält P- oder rechtsgängige Helices, die durch ihre molaren Elliptizitäten $[\theta]_\lambda$ pro Aminosäurerest in CD-Spektren charakterisiert werden^[1,2]. 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 cm²/dmol. Das gleiche gilt für die M-Helix von Poly(D-lysin): $[\theta]_{219} = 31000$ bzw. 34000; $[\theta]_{206} = 31000$ bzw. 33000; $[\theta]_{189} = -73000$ bzw. -71000 Grad cm²/dmol. Beide Lösungen zeigen in D₂O zudem IR-Banden bei 1636 cm⁻¹, die typisch für α -Helices sind^[3].

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^[4]. Wir erklären es durch irreversible Vereinigung der ungeordneten Enden der P- und M-Helices (= α -Strukturen) und damit verbundene Bildung von unlöslichen Blattstrukturen (= β -Strukturen). Die β -Strukturen wachsen dann auf Kosten der α -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^[5]. Die Hinderung der Aggregation durch die Seitenketten wäre hier minimal, so daß Faltung und Kurvature der einzelnen Blätter zu „Fässern“^[6] wenig ausgeprägt sein sollten. Die Länge der gerüstverknüpfenden Wasserstoffbrücken ist in dieser Struktur ebenfalls minimal (Abb. 1). In der racemischen β -Struktur ist insgesamt die sterische Hinderung geringer als im reinen Enantiomer.

Die Annahme einer β -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^[7,8]. Röntgen-Pulveraufnahmen des Präzipitats (Abb. 2b) zeigen Ringe bei 0.46 (Kettenabstand), 0.74 und 1.46 nm (Blattabstand)^[7,8], 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.

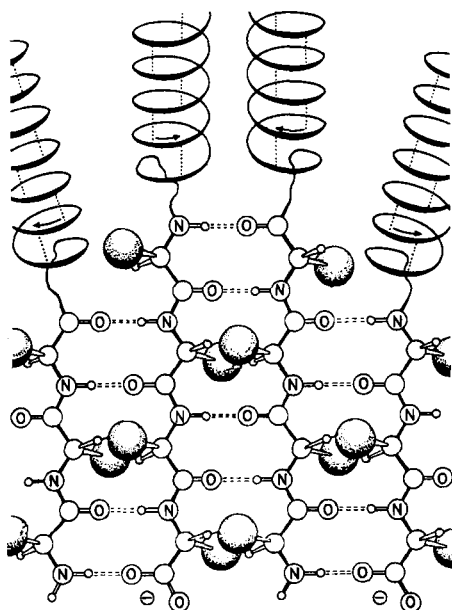


Abb. 1. Modell zur Aggregation rechtsgängiger (*P*-)Helices von Poly(L-lysine) und linksgängiger (*M*-)Helices von Poly(D-lysine) und zur Bildung einer racemischen Blattstruktur. Die großen Kugeln symbolisieren den $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4$ -Rest.

Die starke Amid-I-Bande im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu}=1688\text{ cm}^{-1}$ ist typisch für Blattstrukturen^[3]. 4) Der starke Anstieg der Fluoreszenz des Farbstoffs 6-(*p*-Toluidino)-2-naphthalinsulfonsäure spricht für eine Einlagerung des Farbstoffs in die bei der Ausfällung gebildeten hydrophoben Bereiche der micellaren Blattstruktur^[9]. Aus den Lösungen der reinen Enantiomere ließen sich keine Filme präparieren, die definierte elektronenmikroskopische Bilder ergeben^[10].

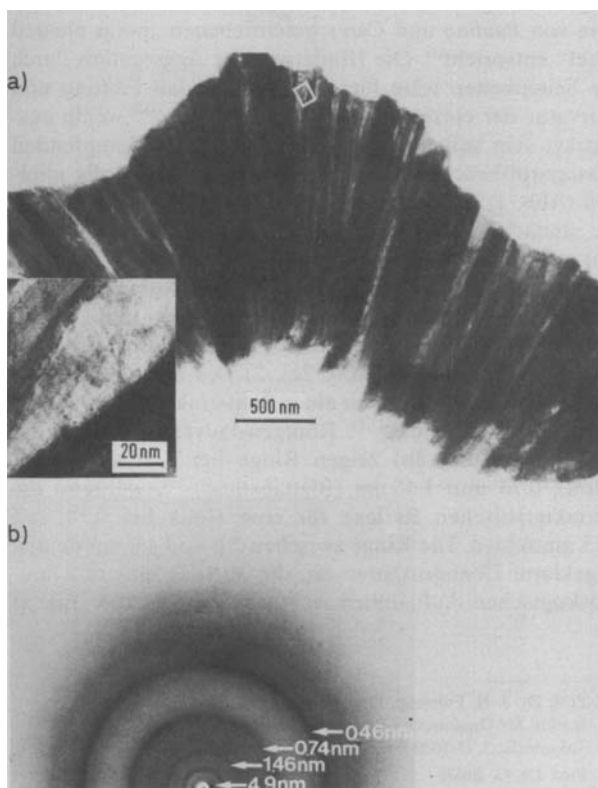


Abb. 2. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme des racemischen Präzipitats mit einer Ausschnittvergrößerung, die 5 nm-Streifungen zeigt. b) Röntgen-Pulverdiagramm der gleichen Probe (siehe Text).

Die spontane Strukturumwandlung beim Mischen der enantiomeren Helices ist ein weiteres Beispiel für den von uns postulierten „chiralen Doppelschicht-Effekt“^[11] bei Aggregaten mit einer hydrophoben Doppelschicht. Er ist der Grund dafür, daß helicale Fasern aus chiralen Amphiphilen nur langsam aggregieren und ausfallen und daß bei Vereinigung der beiden enantiomeren Helices die racemischen hydrophoben Doppelschichten schnell unlösliche Kristallplättchen bilden. Den Effekt hatte man schon bei helicalen Aggregaten aus chiralen Fettsäuren in Organogelen^[12] und bei *N*-Alkylgluconamiden in wäßrigen Gelen^[11] beobachtet. Daß er, wie wir nun fanden, auch bei Polymeren auftritt, läßt eine Relevanz des Effekts für biologische Organismen vermuten, in denen helicale Polymerfasern eine dominierende Rolle spielen (z. B. Collagen in Muskeln)^[13]. In diesen Fällen läßt sich voraussagen, daß bei Zugabe der enantiomeren Polymerfaser racemische Kristalle ausfallen. Wenn der hydrophobe Effekt bei der Stabilisierung der chiralen Faser dominiert^[11], sollten im Racemat Blattstrukturen entstehen. Bei chiralen Fasern in nichtwäßrigen Medien^[4] oder Membranen sollten Dipolwechselwirkungen dominieren und die Helices bei der Ausfällung erhalten bleiben. In beiden Fällen scheint die Chiralität der Fasern für die Langlebigkeit metastabiler Organismen eine notwendige Voraussetzung zu sein.

Eingegangen am 9. Februar,
veränderte Fassung am 30. März 1987 [Z 2096]

- [1] U. Greenfield, G. D. Fasman, *Biochemistry* 10 (1969) 4108.
- [2] R. Townsend, F. Kumosinski, S. N. Timasheff, G. D. Fasman, B. Davidson, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 23 (1966) 163.
- [3] T. Miyazawa, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 712.
- [4] T. Yoshida, S. Sakurai, T. Okuda, Y. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3590.
- [5] L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 37 (1951) 729.
- [6] K.-C. Chou, M. Pottle, G. Némethy, Y. Ueda, H. A. Scheraga, *J. Mol. Biol.* 162 (1982) 89.
- [7] M. Goodman, A. S. Verdini, N. S. Choi, Y. Masuda, *Top. Stereochem.* 5 (1970) 69.
- [8] F. J. Padden, H. D. Keith, G. Giannoni, *Biopolymers* 7 (1969) 793.
- [9] J. Lynn, G. D. Fasman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 33 (1968) 327.
- [10] G. Harauz, D. W. Andrews, F. D. Ottensmeyer, *Ultramicroscopy* 12 (1983) 59.
- [11] J.-H. Fuhrhop, P. Schnieder, J. Rosenberg, E. Bockema, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [12] T. Tachibana, T. Yoshizuma, K. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 34.
- [13] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson: *Molekularbiologie der Zelle*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 773, 297.

Carbenvanadium-Komplexe durch Reaktion von (Dien)metallocenen mit $[\text{CpV}(\text{CO})_4]^{**}$

Von Gerhard Erker*, Rainer Lecht, Rüdiger Schlund, Klaus Angermund und Carl Krüger

Variationen der von E. O. Fischer et al. entwickelten Reaktionssequenz zur Umformung eines Carbonylkomplexes in einen Carbenkomplex^[1] haben Carbenkomplexe nahezu aller Übergangselemente in großer Zahl zugänglich ge-

[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. R. Lecht, Dipl.-Chem. R. Schlund
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. K. Angermund, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.