

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].

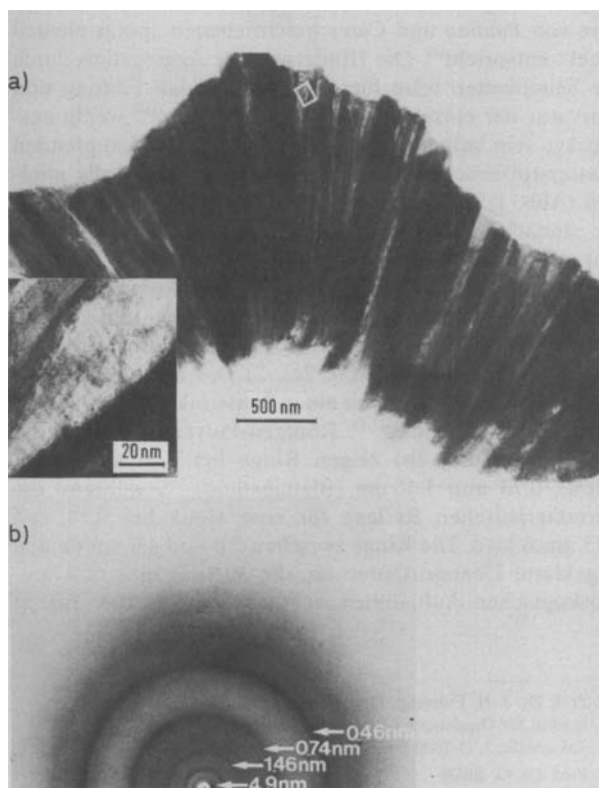


Abb. 2. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme des racemischen Präzipitats mit einer Ausschnittvergrößerung, die 5 nm-Streifungen zeigt. b) Röntgen-Pulverdiagramm der gleichen Probe (siehe Text).

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 $[\text{CpV}(\text{CO})_4]^{**}$

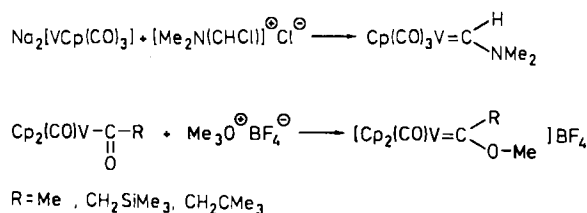
Von Gerhard Erker*, Rainer Lecht, Rüdiger Schlund, Klaus Angermund und Carl Krüger

Variationen der von E. O. Fischer et al. entwickelten Reaktionssequenz zur Umformung eines Carbonylkompleses 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.

macht^[2]. Es gibt nur wenige Übergangsmetalle, von denen lediglich vereinzelte Beispiele dieser bedeutenden Substanzklasse beschrieben sind. Zu diesen Metallen gehört Vanadium. Unseres Wissens sind bisher nur zwei spezielle präparative Zugänge zu einfachen Carbenvanadium-Komplexen vom Fischer-Typ beschrieben worden (Schema 1)^[3].

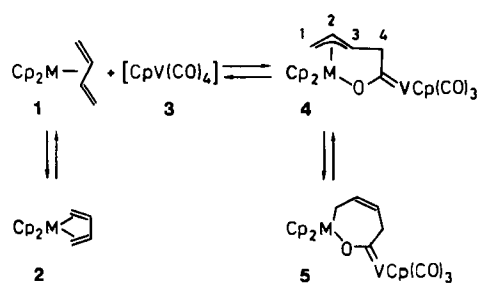


Schema 1. Bisher bekannte Carbenvanadium-Komplexe, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

Carbenkomplexe spielen möglicherweise eine wichtige Rolle bei Vanadium-katalysierten Olefin-Metathese- und -Polymerisationsreaktionen. Ihre Verfügbarkeit könnte neue Wege zu vermuteten Zwischenstufen bei Vanadium-induzierten Oxidationen eröffnen^[4]. Deshalb ist die Entwicklung einfacher Synthesen von Carbenvanadium-Komplexen von Interesse.

Wir haben kürzlich eine neue Variante zur Bildung von heteroatom-stabilisierten Carbenkomplexen aus Carbonylkomplexen vorgestellt. Dabei wird im entscheidenden Schritt durch die Bindung eines Olefin-C-Atoms eines reaktiven (η^2 -Olefin)metallocen-Komplexes an das C-Atom einer M-CO-Gruppe des zweiten Reaktanten ein metallocyclischer Oxy-carbenkomplex gebildet^[5]. (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen und -hafnocen sind für diese Reaktion geeignete Reagentien.

Die leicht zugängliche Gleichgewichtsmischung der *s-cis*- und *s-trans*-Isomere **2a** bzw. **1a** (**2a** : **1a** = 55 : 45)^[6] reagiert mit $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ **3** in Toluol bei Raumtemperatur rasch unter CC-Verknüpfung zwischen dem Zirconium-gebundenen Dienliganden und einer V-CO-Einheit (Schema 2). Aus der Reaktionslösung fällt bei Raumtemperatur der rote Oxy-carbenkomplex **4a** rein aus^[7a].



a, $\text{M} = \text{Zr}$; **b**, $\text{M} = \text{Hf}$

Schema 2. Die (unsystematische) Numerierung von **4** dient der Zuordnung der NMR-Signale.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[7b] ergab, daß **4a** ein zweikerniger Zr-V-Komplex mit der für ein gewinkeltes Metallocen und eine CpVL_4 -Gruppe üblichen Ligandenanordnung ist (Abb. 1). Drei der aus dem Butadienliganden stammenden C-Atome sind als verzerrte π -Allyleinheit an das Zirconiumzentrum gebunden^[8]. Das vierte C-Atom ist mit einem der CO-Liganden am Vanadiumzentrum verknüpft. Auffallend an der Struktur von **4a** sind die kurze

C1-O1-Bindung^[5] (für weitere Vergleichswerte siehe ^[2]) sowie die im Vergleich zu den übrigen V-CO-Bindungen deutlich gedehnte V-C1-Bindung^[9].

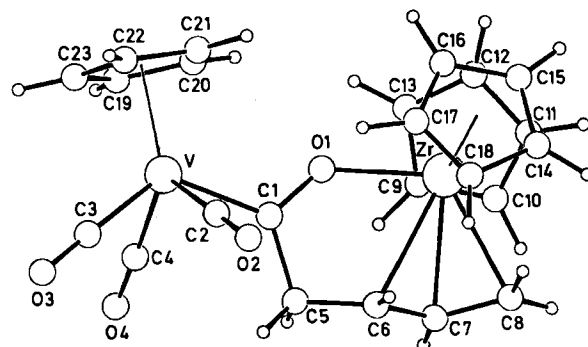


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V-C1 2.102(3), V-C2 1.889(4), V-C3 1.899(4), V-C4 1.921(4), V-C19 2.302(4), V-C20 2.293(4), V-C21 2.268(4), V-C22 2.261(5), V-C23 2.286(4), C1-O1 1.270(4), C1-C5 1.545(5), C5-C6 1.505(5), O1-Zr 2.188(2), C6-Zr 2.653(4), C7-Zr 2.514(4), C8-Zr 2.443(4); V-C1-O1 120.7(2), O1-C1-C5 112.4(3).

Die Bildung des Carbenkomplexes ist in Lösung reversibel: Löst man kristallines **4a** bei Raumtemperatur in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, so lassen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch praktisch augenblicklich neben **4a** die Edukte **1a** und **3** nachweisen (ca. 1 : 1 : 1). **1a** setzt sich erst nachfolgend mit dem Isomer **2a** ins Gleichgewicht. Für Anwendungen der in Schema 2 skizzierten Carbenkomplex-Synthese ist es wichtig, daß sich die Lage des Gleichgewichts $1 + 3 \rightleftharpoons 4$ leicht zugunsten des Carbenvanadium-Komplexes **4** beeinflussen läßt. So entsteht aus **3** und dem (η^4 -Butadien)hafnocen-System **1b/2b** der Komplex **4b** [65%, $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ (Zers.)]^[10], der in Lösung bei Raumtemperatur nicht mit den Edukten, wohl aber mit dem für die präparative Nutzung des Carbenteils „unschädlichen“ siebengliedrigen σ -Allyl-Isomer **5b** im Gleichgewicht steht^[10].

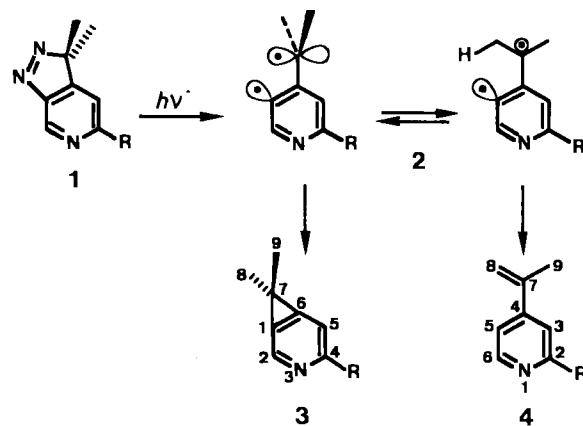
Arbeitsvorschrift

4a: 0.82 g (3 mmol) (η^4 -Butadien)zirconocen als Gleichgewichtsgemisch **1a/2a** und 0.68 g (3 mmol) **3** werden bei 0°C in 100 mL Toluol gelöst. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h; dabei fällt der Carbenkomplex **4a** als orangefarbener Niederschlag aus. Nach Filtration und Waschen mit Petrolether werden 1.06 g (71%) **4a** erhalten. Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Benzol erhalten. $\text{Fp} = 132^\circ\text{C}$ (Zers.), korrekte Elementaranalyse (C, H).

Eingegangen am 13. Februar,
ergänzte Fassung am 13. April 1987 [Z 2101]

- [1] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580; *Chem. Ber.* 100 (1967) 2445.
- [2] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [3] a) A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 348; J. Martin, C. Moise, J. Tirouflet, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. 2*, 292 (1981) 1143; b) mehrkerniger Komplex: U. Behrens, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1605; c) EHM-Rechnung: O. V. Gritsenko, M. I. Mitkov, A. A. Bagatur'yants, V. B. Kazanskii, *Zh. Fiz. Khim.* 58 (1984) 1041 (*Chem. Abstr.* 101 (1984) 130819p); siehe auch: N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1806.
- [4] a) K. J. Ivin: *Olefin-Metathesis*, Academic Press, London 1983, zit. Lit.; b) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1488; vgl. H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, *ibid.* 105 (1983) 4942; c) E. J. Lyons, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2903; H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3711; S. G. Davies: *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Syntheses*, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 8, zit. Lit.

- [5] a) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7649; b) G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 584; c) G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* 5 (1986) 402; d) G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 45; e) G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* 6 (1987) 680; G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *ibid.*, im Druck; G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. Bönnemann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; f) siehe auch K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohayoshi, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1145.
- [6] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3300; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1.
- [7] a) Spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 5.34, 5.22$ (je s, je 5H; Cp₂Zr), 4.94 (s, 5H; CpV), 1.52, 1.53 (m, 2H; 2 H 1), 2.78 (m, 1H; H4), 4.23 (dd, 1H; H4'), 4.67 (m, 1H; H3), H2 verdeckt (Vergleichsdaten siehe [5]). – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1925$ (m), 1840 (s), 1820 (vs) cm^{-1} [vgl. 3: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2016, 1916 \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) (H. P. Fritz, E. F. Paulus, *Z. Naturforsch. B* 18 (1963) 435); [CpV(CO)₂(CS)]: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2005, 1885, 1835 \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) (S. Rajan, *Indian J. Chem. Sect. A* 15 (1977) 920)]; b) Röntgen-Strukturanalyse: Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 8.189(1)$, $b = 10.327(2)$, $c = 14.783(1) \text{ Å}$, $\alpha = 93.88(1)^\circ$, $\beta = 103.29(1)^\circ$, $\gamma = 99.52(1)^\circ$, $V = 1192.8 \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$ ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.42 \text{ cm}^{-1}$, 6871 unabhängige Reflexe, davon 5750 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.041$, $R_w = 0.062$), ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52307, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974; b) D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics* 1 (1982) 204, 207; c) W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 128; d) Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1982, 1979; e) G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 494; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 678; f) G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn, G. Schroth, *ibid.* 96 (1984) 445 bzw. 23 (1984) 455; siehe auch [5a].
- [9] J. B. Wilford, A. Whittle, H. M. Powell, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 495; C. E. Holloway, M. Melnik, *ibid.* 304 (1986) 41, zit. Lit.
- [10] Spektroskopische Daten: 4b: IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1925, 1840, 1820 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 5.30, 5.20$ (Cp₂Hf), 4.90 (CpV), 1.35 (2 H 1), 4.65 (H3), 4.2 und 2.8 (H4 und H4'), H2 verdeckt; 5b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, Raumtemperatur): $\delta = 5.53$ (Cp₂Hf), 4.93 (CpV), 5.9, 4.8 (pseudo-q, $-\text{CH}=\text{CH}-$), CH_2 -Gruppen nicht lokalisiert; zum dynamischen Verhalten ähnlicher Oxametallacyclohepten-Verbindungen siehe [8c].



Schema 1. R = NH-COPh.

Die Bildung von 3 und 4 läßt sich am einfachsten mit dem Auftreten einer kurzlebigen Diradikal-Zwischenstufe 2^[2] nach der photoinduzierten N₂-Abspaltung erklären. Je nach Konformation kann 2 entweder durch Ringschluß 3 oder durch H-Übertragung 4 liefern (Schema 1).

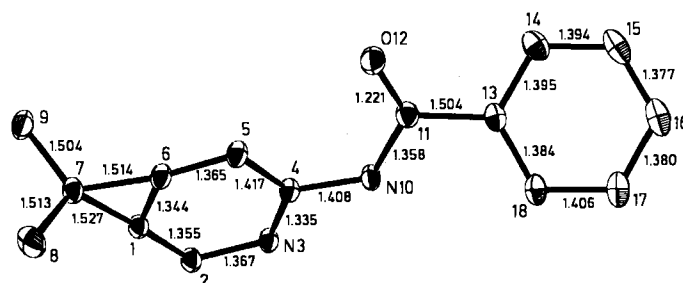


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Bindungslängen in Å; Winkel des Cyclopropen-Teils [°]: C1-C7-C6 52, C1-C6-C7 64, C6-C1-C7 63.

Synthese und Struktur eines Cyclopropapyridins**

Von Ramesh Bambal, Hans Fritz, Greta Rihs,
Théophile Tschamber und Jacques Streith*

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Photolyse des bekannten Pyrazolopyridins 1^[1] mit UV-Licht (CH_2Cl_2 /Pentan, 10°C, Breitbandfilter, Mitteldruck-Quecksilberdampfampe) entstehen in mäßigen Ausbeuten das Cyclopropapyridin 3 und das dazu isomere Isopropenylpyridin 4. Der Breitbandfilter ermöglicht die Anregung der N=N- π -Elektronen ($\lambda_{\text{max}} \approx 350 \text{ nm}$), ohne daß die aromatischen π -Elektronen von 1, 3 oder 4 ebenfalls angeregt werden.

* Prof. Dr. J. Streith, Dr. R. Bambal, Dr. T. Tschamber
École Nationale Supérieure de Chimie,
Université de Haute-Alsace
rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse-Cédex (Frankreich)
Prof. Dr. H. Fritz, G. Rihs
Physikalische Abteilung der Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

** Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. R. B. dankt der Fondation pour l'École de Chimie de Mulhouse für ein Stipendium. Wir danken F. Klinger (Mulhouse) für eine unabhängige Synthese von 4.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von 3 (Abb. 1) ergibt eine sehr große Ähnlichkeit des Cyclopropen-Teils und seiner unmittelbaren Umgebung mit der Struktur eines Cyclopropanbenzol^[3] und eines Cyclopropanaphthalin-Derivats^[4]. Auch die nicht ungewöhnliche Struktur des Pyridinrings deckt sich mit den Befunden, daß Benzol und Cyclopropanbenzol sowie Naphthalin und Cyclopropanaphthalin strukturell sehr ähnlich sind. Bemerkenswert ist allerdings die gedehnte C2-N3-Bindung (1.367 Å verglichen mit 1.335 Å für die normal lange C4-N3-Bindung), die vermutlich eine Folge der verkürzten C1-C6-Bindung (1.344 Å) ist^[5]. – 3 ist das erste Cyclopropapyridin, das synthetisiert werden konnte^[6].

Experimentelles

100 mg (0.38 mmol) 1 in 20 mL CH_2Cl_2 und 135 mL Pentan wurden unter Argon bei 10°C unter Rühren 5 h mit einer Philips-HPK125-Lampe (Breitbandfilter MTO-A365b) bestrahlt. Die Photolyse wurde beendet, bevor 1 vollständig verbraucht war. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (TLC) (Ethylacetat/Cyclohexan 1/9, Merck Typ E-Aluminiumoxid) bei 5°C wurden mit abnehmendem R_f -Wert 24 mg (27%) 3, 23 mg (26%) 4 und 16 mg (16%) 1 isoliert. Erwartungsgemäß ist 3 säurelabil und konnte daher nicht durch TLC auf Silicagel gereinigt werden. Kristallin und unter Argon ist 3 bei Raumtemperatur ziemlich stabil.

3 (aus Ether/Pentan): Fp (mit Koflerscher Heizbank bestimmt) = 114–116°C (teilweise Zers.); korrekte C,H,N-Analyse. – UV (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 264 (12600), 226 (10200). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $T = 263 \text{ K}$): $\delta = 8.27$ (d, $J = 2 \text{ Hz}$; H-5), 7.86 (d, $J = 2 \text{ Hz}$; H-2), 9.66 (s; N-H), 7.96 (m, 2H; o-Phenyl-H), 7.48 (m, 2H; m-Phenyl-H), 7.56 (m; p-Phenyl-H), 1.67 (s, 6H; Me-8, Me-9). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , $T = 263 \text{ K}$): $\delta = 149.82$