

363.2 pm, in metallischem Thallium 336 pm und 343 pm. $[Tl(\eta^5-C_5Me_5)]^{[12]}$ bildet eine polymere Kettenstruktur aus alternierend angeordneten Thalliumatomen und C_5Me_5 -Ringen. Der Abstand der Ketten (641 pm) ist hier so groß, daß eine Tl-Tl-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Demnach sind die Wechselwirkungen zwischen den Aluminiumatomen in **4** deutlich größeren als bei den bekannten Cyclopentadienylverbindungen des einwertigen Indiums oder Thalliums.

Im FT-Ramanspektrum^[13] von festem **4** ist eine breite Bande bei 377 cm^{-1} ^[14] zu beobachten, die wir der Atmungsschwingung (A_1) des Al_4 -Tetraeders zuordnen. Die Al-Al-Schwingung von **1** liegt bei 373 cm^{-1} ^[3]. Trotz der Bindungsschwächung in der Al_4 -Spezies gegenüber der Al-Al-Bindung in **1** zeigen die Frequenzen gute Übereinstimmung, was in der veränderten Schwingungsgleichung begründet ist^[15]. Die Lösung von **4** in Benzol liefert im ^{27}Al -NMR-Spektrum (70.4 MHz, externer Standard $[Al(H_2O)_6]^{3+}$) ein scharfes Signal bei $\delta = -80.8$ ($\omega_{1/2} = 170$ Hz), unserer Kenntnis nach die höchste bekannte chemische Verschiebung für einen Aluminiumkern. Die Struktur und Reaktionen von **4** in Lösung sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

$\{[Al(\eta^5-C_5Me_5)]_4\}$ **4** ist die erste, bei Normalbedingungen stabile, molekulare Aluminium(I)-Verbindung, deren Struktur mit Hilfe von Beugungsmethoden gesichert werden konnte und nach In und Tl das dritte Beispiel für eine $[M^I(C_5Me_5)]$ -Verbindung der Elemente der III-Hauptgruppe. Die gelungene Synthese von **4** lässt erwarten, daß auch die fehlenden Glieder $[B(C_5Me_5)]$ und $[Ga(C_5Me_5)]$ auf ähnlichem Weg herzustellen sind^[16].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 3.3 mmol **2** in 13 mL Toluol wird bei $-78^\circ C$ langsam eine Lösung von 1.5 mmol **3** in 10 mL Toluol getropft. Aus der erhaltenen tiefroten Lösung lassen sich bei $\sim 25^\circ C$ 214 mg gelbe oktaedrische Kristalle von **4** (44%) isolieren. Das Produkt ist luft- und hydrolyseempfindlich.

Eingegangen am 17. Dezember 1990 [Z 4329]

CAS-Registry-Nummern:

2, 132645-88-6; 3, 74507-64-5; 4, 132645-87-5.

- [1] W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 256 (1948) 15.
- [2] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 557.
- [3] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1113.
- [4] a) H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1291; b) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* 50 (1978) 275.
- [5] a) H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Mattes, *Angew. Chem.* 98 (1986) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 921; b) C. Dohmeier, R. Mattes, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 358.
- [6] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2895.
- [7] Röntgenstrukturanalyse: $C_{40}H_{60}Al_4$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1095.3(2)$, $b = 1101.2(3)$, $c = 1828.8(4)$ pm, $\alpha = 83.83(2)$, $\beta = 83.88(2)$, $\gamma = 66.80(2)$, $V = 2010.6 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{theor.}} = 1.07$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 704$, $\mu = 1.4$ cm $^{-1}$ (Mo $K\alpha$), 295 K, ω -Scan, $\theta_{\text{max.}} = 25^\circ$, Meßgeschwindigkeit 2.93–14.65 Grad min $^{-1}$, Scansbreite 1.2°, Siemens R3m V-Diffraktometer, Graphitmonochromator, 7665 Reflexe gemessen, davon 6966 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int.}} = 0.0240$; 4891 Reflexe mit $|F| > 3\sigma(|F|)$ als beobachtet eingestuft. Berechnungen mit SHELXTL-Plus, 374 Parameter inclusive eines isotropen Extinktionsparameters verfeinert. H-Atome geometrisch positioniert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert mit Ausnahme von C(21) C(30); $R = 0.1227$, $R_w = 0.0970$, $R_{\text{w}} = 0.0801$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Extrema der abschließenden Differenzfouriersynthese + 1.1–0.5 e $\times 10^{-3}$ pm $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55176, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* 312 (1986) C49.
- [9] a) O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* 8 (1989) 346; b) O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4666.

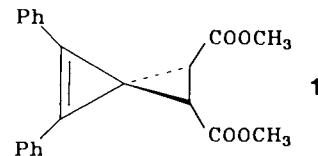
- [10] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 243.
- [11] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 789.
- [12] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C57.
- [13] FT-Ramanspektrum von **4** (Bruker FRA 106 (Nd:YAG Laser 1.06 μ)) [cm^{-1} (rel. Int.):] 2910(10), 2859(4), 2721(2), 1486(2), 1431(5), 1179(1), 601(3), 559(2), 377(breit.4), 124(5).
- [14] Möglicherweise kommt die große Halbwertsbreite durch eine Bandenüberlagerung zustande.
- [15] Das G-Matrix Element in einem Al_4 -Tetraeder ist doppelt so groß, wie das für eine Al-Al-Einheit. Das F-Matrix Element enthält für die Al_4 -Einheit neben der Al-Al-Kraftkonstante noch Wechselwirkungskraftkonstanten; vgl. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur (14. März 1991): In dem kürzlich von Uhl et al. (W. Hiller, K. W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* 103 (1991) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 103 (1991) 179) hergestellten Dodecaaluminat $K_2[Al_{12}(Bu_4)_2]$ beträgt der Al-Al-Abstand 268 pm.

Differenzelektronendichte in einem Spiropenten**

Von Hermann Irngartinger* und Stefan Gries

Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Spiropenten ist eines der am stärksten gespannten organischen Moleküle mit einer berechneten Spannungsenergie von 82.1 – 92.3 kcal mol $^{-1}$ ^[1], 2]. Um die Biegung der Bindungen nachzuweisen, haben wir die Differenzelektronendichte am kristallinen Spiropentenderivat 4,5-Diphenyl-4-spiropenten-(*E*)-1,2-dicarbonsäuredimethylester **1** durch Tieftemperatur-Röntgenbeugungsmessungen (105 K) nach der X-X-Methode bestimmt^[3].



Das Spiropenten **1** wurde nach Carbenoid-Additionsverfahren synthetisiert^[5]. Wie in Spiropentanen^[6] sind auch im Spiropenten **1** die zentralen Bindungen kürzer als die peripheren C-C-Einfachbindung (Abb. 1). Wegen der großen Spannung und der Konjugation zu den beiden Phenylringen ist die C-C-Doppelbindung in **1** (C4–C5: 1.311 Å) länger als in Cyclopropen (Mikrowellenstrukturbestimmung: 1.296 Å^[7]). Die Möglichkeit zur Konjugation mit den beiden Phenylringen ist günstig, da die Verdrillungswinkel nur 6.0 und 11.3° betragen.

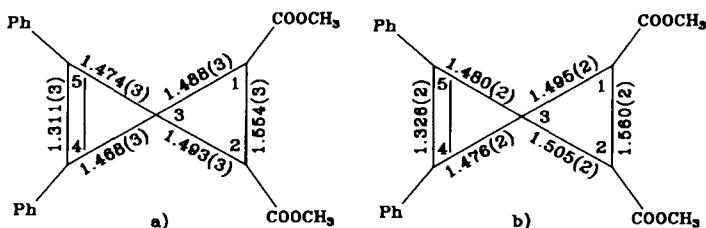


Abb. 1. Bindungslängen des Spiropentens **1**: a) bei Raumtemperatur (293 K), b) bei 105 K.

[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dipl.-Chem. S. Gries
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die periphere Bindung C1-C2 ist länger als im Spiropentan^[6]. In Analogie zu Cyclopropanderivaten^[8] wird diese Bindung, durch die elektronenziehende Wirkung der Estergruppen verlängert (Abb. 1). Die beiden Estergruppen weichen nur 0.3 bzw. 5.3° von der bisektierenden Orientierung ab, die eine optimale Wechselwirkung der Substituenten mit den Walsh-Orbitalen des Dreirings ermöglicht. Die elektronischen Effekte auf die beiden zentralen Bindungen C1-C3 und C2-C3 schwächen sich gegenseitig ab, da diese Bindungen jeweils geminal und distal zu den Substituenten angeordnet sind. Daher findet man im Vergleich zu Spiropentan^[6] keine signifikante Beeinflussung dieser Bindungen. Die Atomabstände der Tief temperaturmessung sind länger als bei Raumtemperatur, weil die Vibrationsverkürzung und die Einflüsse der Bindungselektronen minimal sind (Abb. 1).

Sämtliche Einfachbindungen des Spiropentens **1** sind stark gebogen, deutlich erkennbar an den Verschiebungen der Elektronendichthe maxima relativ zu den Bindungsachsen (Abb. 2). Die Bindungsbiegung in Spiropentanen liegt in der gleichen Größenordnung^[6]. Signifikant stärkere Biegungen im gesättigten Dreiring von **1** relativ zum weniger gespannten Cyclopropan^[9] und seinen Derivaten^[9, 10] können innerhalb der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden.

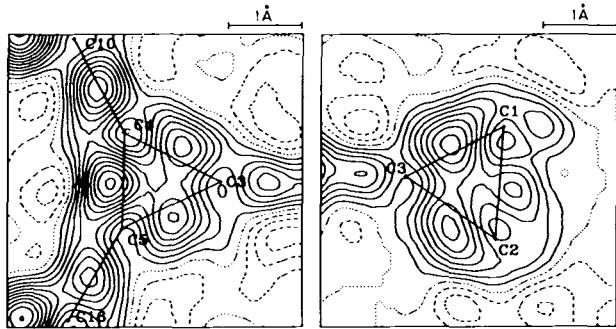


Abb. 2. Differenz-Elektronendichte in der Cyclopropenebene (C3, C4, C5) und in der Cyclopropanebene (C1, C2, C3) des Spiropentens **1**. Konturintervall 0.05 e/Å³. Standardabweichung der Differenzdichte außerhalb der Atomlagen 0.03–0.04 e/Å³. Nulllinie gepunktet, negative Elektronendichte gestrichelt.

Die Bindung C4-C5 ist eine der am stärksten gebogenen Doppelbindungen. Das Dichtemaximum ist stark gegenüber der Bindungsachse verschoben (0.18 Å, Winkel zwischen Bindungsachse und Verbindung vom Atom zum Dichtemaximum der Bindung: 15°), und zwar deutlich mehr als bei einer Doppelbindung im Vierringsystem eines Cyclobutadiens (0.08 Å bzw. 8°^[11]). In benzokondensierten Cyclopropanen liegen die Biegungen wegen der reduzierten Bindungsordnung entsprechend höher^[12]. Sehr starke Deformationen der Bindungen in Spiropentan und Spiropenten ergeben sich auch aus quantenmechanischen Berechnungen^[12, 13].

Eingegangen am 11. Januar 1991 [Z 4380]

CAS-Registry-Nummer:
I. 132856-03-2.

- [1] J. Kao, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 760.
- [2] Z. B. Maksic, K. Kovačević, A. Maguš, *J. Mol. Struct.* **85** (1981) 9.
- [3] Kristallographische Daten bei Raumtemperatur und 105 K: a) Raumtemperatur: farblose Prismen aus Ethanol/Ether, $a = 11.637(2)$, $b = 17.548(3)$, $c = 17.692(3)$ Å; orthorhombische Raumgruppe *Pbca*; $Z = 8$, $\rho_{ber} = 1.23 \text{ Mg m}^{-3}$. Kristallgröße 0.5³ mm³; Mo-Kα-Strahlung, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, $\sin \theta/\lambda < 0.66 \text{ Å}^{-1}$, 3868 unabhängige, davon 1719 beobachtete ($I > 2.5\sigma(I)$) Reflexe. Verfei-

nung: C, O anisotrop, H isotrop, $R = 0.04$. b) Tieftemperatur (105 K): $a = 11.427(2)$, $b = 17.476(2)$, $c = 17.617(3)$ Å, $\rho_{ber} = 1.27 \text{ Mg m}^{-3}$. Kristallgröße 0.45³ mm³; drei ($2 < \theta \leq 28$) bzw. vier ($28 < \theta \leq 55$) unabhängige Datensätze mit insgesamt 18 269 Reflexen wurden vermessen. Im hohen Bragg-Winkelbereich ($\sin \theta/\lambda > 0.66 \text{ Å}^{-1}$) wurden nur starke Reflexe ($|F(hkl)| > 3$) vermessen. Nach der Mittelung ($R_{int} = 0.029$) verbleiben 7173 unabhängige Reflexe, davon beobachtet 6074 ($I > 2.5\sigma(I)$) im Bereich bis $\sin \theta/\lambda = 1.15 \text{ Å}^{-1}$. Verfeinerung (C, O anisotrop) mit 3003 Reflexen hoher Ordnung ($\sin \theta/\lambda = 0.66 \text{--} 1.15 \text{ Å}^{-1}$), $R = 0.052$. Parameter der H-Atome aus der Verfeinerung mit Reflexen niedriger Ordnung ($\sin \theta/\lambda < 0.66 \text{ Å}^{-1}$). Hirshfeldtest [4]: mittlere Differenz der anisotropen Auslenkungsparameter entlang der Bindungen 0.0008 Å². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55258, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 239.
- [5] M. W. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells, Jr., E. W. Lester, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1849.
- [6] R. Boese, D. Bläser, K. Gomann, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1501; G. Dallinga, R. K. van der Draaij, L. H. Toneman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **87** (1968) 897.
- [7] W. M. Stigliani, V. W. Laurie, J. C. Li, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1890.
- [8] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36** (1980) 81.
- [9] D. Nyveldt, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **44** (1988) 289, 296.
- [10] A. Hartmann, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. B* **20** (1966) 80.
- [11] H. Irrgartinger, M. Nixdorf, *Chem. Ber.* **121** (1988) 679.
- [12] D. Bläser, R. Boese, W. A. Brett, P. Rademacher, H. Schwager, A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **101** (1989) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 206.
- [13] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 985; Z. B. Maksic, K. Kovačević, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 539.

Diastereoselektive, enzymatische Aldoladditionen mit L-Rhamnulose- und L-Fuculose-1-phosphat-Aldolasen aus *E. coli***

Von Wolf-Dieter Fessner*, Gudrun Sinerius,
Achim Schneider, Matthias Dreyer, Georg E. Schulz,
Josefa Badia und Juan Aguilar

Aldolasen sind vielversprechende Katalysatoren für die Organische Synthese, da enzymkatalysierte C-C-Verknüpfungen mit einem hohen Grad an Enantio- und Diastereoselektivität verlaufen, der selten mit klassischen Synthesemethoden erreicht wird^[11]. Speziell aus dem Kohlenhydratstoffwechsel sind vier komplementäre Aldolasen bekannt (Schema 1), die die asymmetrische Addition von Dihydroxyacetophosphat (DHAP) an L-Lactaldehyd oder D-Glycerinaldehyd-3-phosphat katalysieren, wobei jeweils nur ein einziges Produkt mit einer der vier möglichen diastereomeren Konfigurationen gebildet wird. Die Fructose-1,6-bisphosphat-Aldolase (FruA) akzeptiert eine breite Palette von Aldehyden als Substrat-analoga^[2]. Die Nutzung des vollen Potentials der DHAP-Aldolasen in einer allgemeinen und leistungsfähigen Metho-

[*] Dr. W.-D. Fessner, Dipl.-Chem. G. Sinerius, Dipl.-Chem. A. Schneider, Dipl.-Chem. M. Dreyer, Prof. Dr. G. E. Schulz.
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg
Dr. J. Badia, Prof. Dr. J. Aguilar
Department of Biochemistry, School of Pharmacy,
University of Barcelona
Barcelona 08028 (Spanien)

[**] Enzyme in der Organischen Synthese. 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt Fe 244/2-1), die Wissenschaftliche Gesellschaft Freiburg und den Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (Grant PB 85-0084) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. E. C. C. Lin und Dr. Y.-M. Chen, Harvard Medical School, Boston, für die Überlassung von Bakterienstämmen und für die *fuc*-Gene enthaltende Plasmid-DNA sowie Dr. A. Ozaki für einen Vorabdruck von Lit. [8].