

363.2 pm, in metallischem Thallium 336 pm und 343 pm.  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^{[12]}$  bildet eine polymere Kettenstruktur aus alternierend angeordneten Thalliumatomen und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-Ringen}$ . Der Abstand der Ketten (641 pm) ist hier so groß, daß eine Ti-Ti-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Demnach sind die Wechselwirkungen zwischen den Aluminiumatomen in **4** deutlich größer als bei den bekannten Cyclopentadienylverbindungen des einwertigen Indiums oder Thalliums.

Im FT-Ramanspektrum<sup>[13]</sup> von festem **4** ist eine breite Bande bei  $377\text{ cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup> zu beobachten, die wir der Atmungsschwingung ( $A_1$ ) des  $\text{Al}_4$ -Tetraeders zuordnen. Die Al-Al-Schwingung von **1** liegt bei  $373\text{ cm}^{-1}$ <sup>[13]</sup>. Trotz der Bindungsschwächung in der  $\text{Al}_4$ -Spezies gegenüber der Al-Al-Bindung in **1** zeigen die Frequenzen gute Übereinstimmung, was in der veränderten Schwingungsgleichung begründet ist<sup>[15]</sup>. Die Lösung von **4** in Benzol liefert im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum (70.4 MHz, externer Standard  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) ein scharfes Signal bei  $\delta = -80.8$  ( $\omega_{1/2} = 170\text{ Hz}$ ), unserer Kenntnis nach die höchste bekannte chemische Verschiebung für einen Aluminiumkern. Die Struktur und Reaktionen von **4** in Lösung sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

$[\{\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_4]^{[16]}$  **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  $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ -Verbindung der Elemente der III-Hauptgruppe. Die gelungene Synthese von **4** läßt erwarten, daß auch die fehlenden Glieder  $[\text{B}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$  und  $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$  auf ähnlichem Weg herzustellen sind<sup>[16]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 3.3 mmol **2** in 13 mL Toluol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von 1.5 mmol **3** in 10 mL Toluol getropft. Aus der erhaltenen tiefroten Lösung lassen sich bei  $-25^\circ\text{C}$  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:  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Al}_4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 1095.3(2)$ ,  $b = 1101.2(3)$ ,  $c = 1828.8(4)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 83.83(2)$ ,  $\beta = 83.88(2)$ ,  $\gamma = 66.80(2)$ ,  $V = 2010.6 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.07\text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 704$ ,  $\mu = 1.4\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ),  $295\text{ K}$ ,  $\omega$ -Scan,  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ , Meßgeschwindigkeit  $2.93\text{ } 14.65\text{ Grad min}^{-1}$ , Scanbreite  $1.2^\circ$ , 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 inklusive eines isotropen Extinktionsparameters verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert mit Ausnahme von C(21) ( $C(30)$ );  $R = 0.1227$ ,  $R_w = 0.0970$ ,  $S = 0.0801$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Extrema der abschließenden Differenzfouriersynthese  $+1.1$ – $-0.5\text{ e} \times 10^{-3}\text{ pm}^{-3}$ . 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. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* 8 (1989) 346; b) O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4666.

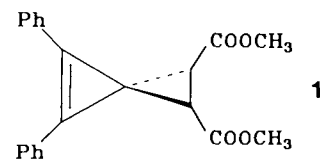
- [10] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebe, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 243.
- [11] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 789.
- [12] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C57.
- [13] FT-Ramanspektrum von **4** (Bruker FRA 106 (Nd:YAG Laser  $1.06\text{ }\mu\text{m}$ )) [ $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{Al}_4$ -Tetraeder ist doppelt so groß, wie das für eine Al-Al-Einheit. Das F-Matrix Element enthält für die  $\text{Al}_4$ -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.* 30 (1991) 179) hergestellten Dodecaaluminat  $\text{K}_2[\text{Al}_{12}(\text{iBu})_{12}]$  beträgt der Al-Al-Abstand 268 pm.

## Differenzelektronendichte in einem Spiropenten\*\*

Von Hermann Irrgartinger\* 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  $82.1\text{--}92.3\text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[1,2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>.



Das Spiropenten **1** wurde nach Carbenoid-Additionsverfahren synthetisiert<sup>[5]</sup>. Wie in Spiropentenen<sup>[6]</sup> sind auch im Spiropenten **1** die zentralen Bindungen kürzer als die periphere 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:  $1.311\text{ }\text{\AA}$ ) länger als in Cyclopropen (Mikrowellenstrukturbestimmung:  $1.296\text{ }\text{\AA}$ )<sup>[7]</sup>. Die Möglichkeit zur Konjugation mit den beiden Phenylringen ist günstig, da die Verdrehungswinkel nur  $6.0$  und  $11.3$  betragen.

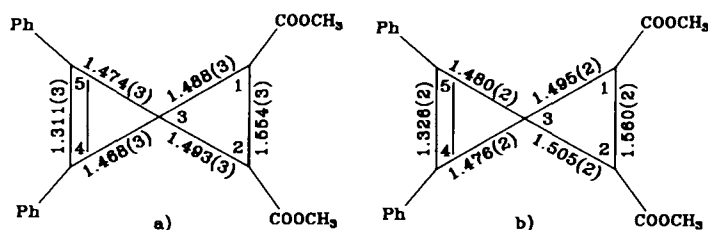


Abb. 1. Bindungslängen des Spiropentens **1**: a) bei Raumtemperatur (293 K), b) bei 105 K.

[\*] Prof. Dr. H. Irrgartinger, 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<sup>[6]</sup>. In Analogie zu Cyclopropanderivaten<sup>[8]</sup> 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<sup>[6]</sup> keine signifikante Beeinflussung dieser Bindungen. Die Atomabstände der Tieftemperaturmessung sind länger als bei Raumtemperatur, weil die Librationsverkürzung und die Einflüsse der Bindungselektronen minimal sind (Abb. 1).

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

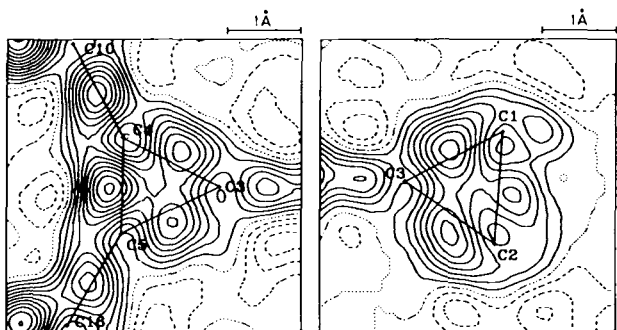


Abb. 2. Differenzelektronendichte in der Cyclopropenebene (C3, C4, C5) und in der Cyclopropanebene (C1, C2, C3) des Spiropentens **1**. Konturintervall 0.05 e/Å<sup>3</sup>. Standardabweichung der Differenzdichte außerhalb der Atomlagen 0.03–0.04 e/Å<sup>3</sup>. Nulllinie gepunktet, negative Elektronendichte 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°<sup>[11]</sup>). In benzokondensierten Cyclopropenen liegen die Biegungen wegen der reduzierten Bindungsordnung entsprechend höher<sup>[12]</sup>. Sehr starke Deformationen der Bindungen in Spiropentan und Spiropenten ergeben sich auch aus quantenmechanischen Berechnungen<sup>[2, 13]</sup>.

Eingegangen am 11. Januar 1991 [Z 4380]

CAS-Registry-Nummer:  
1, 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*;  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.23 \text{ Mg m}^{-3}$ , Kristallgröße  $0.5^3 \text{ mm}^3$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -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-

nerung: 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,  $\rho_{\text{ber}} = 1.27 \text{ Mg m}^{-3}$ , Kristallgröße  $0.45^3 \text{ mm}^3$ , drei ( $2 < \theta \leq 28^\circ$ ) bzw. vier ( $28 < \theta \leq 55^\circ$ ) 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 ( $|F(hk\ell)| > 3$ ) vermessen. Nach der Mittelung ( $R_{\text{int}} = 0.029$ ) 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 ( $\sin \theta/\lambda = 0.66 \text{ Å}^{-1}$ ),  $R = 0.052$ . 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  $0.0008 \text{ Å}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-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 Draai, 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.* 20 (1966) 80.  
[11] H. Irgartinger, 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<sup>[1]</sup>. Speziell aus dem Kohlenhydratstoffwechsel sind vier komplementäre Aldolasen bekannt (Schema 1), die die asymmetrische Addition von Dihydroxyacetonphosphat (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 Substratanaloga<sup>[2]</sup>. 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].