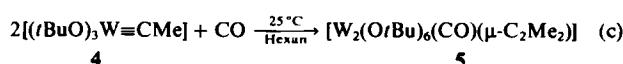


$R' = Me, Et, Ph$

ster auf diesem Weg nicht zugänglich. Ein Doppelmarkierungsexperiment mit $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2(\mu^*C_2H_2)]$ und $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2(\mu-C_2D_2)]$ ergab keinen Hinweis auf $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2(\mu-H^*CCD)]$ (^{13}C bedeutet 92.5 mol-% ^{13}C). Die neuen Verbindungen 3 sind Analoga (1H -, ^{13}C -NMR) von $[W_3(\mu_3-CMe)(OiPr)_6]$, das bereits früher durch Komproportionierung von $[(tBuO)_3W \equiv CMe]$ 4^[9] mit $[W_2(OiPr)_6]$ in Gegenwart von $iPrOH$ erhalten wurde^[10].

Weitere Hinweise auf das Gleichgewicht (a) liefert die Reaktion von 4 mit CO (1 atm) in Hexan. Dabei entsteht unter Faränderung von schwachgelb nach blau quantitativ der Komplex 5 [(Gl. (c))]^[11].



Nach 24 h ist Reaktion (c) vollständig abgelaufen (1H -NMR). Unter gleichen Bedingungen reagieren die Komplexe $[(tBuO)_3W \equiv CR]$, $R' = Et, Ph$ nicht, was darauf hindeutet, daß bei diesen Gleichgewicht (c) weit auf der rechten Seite liegt.

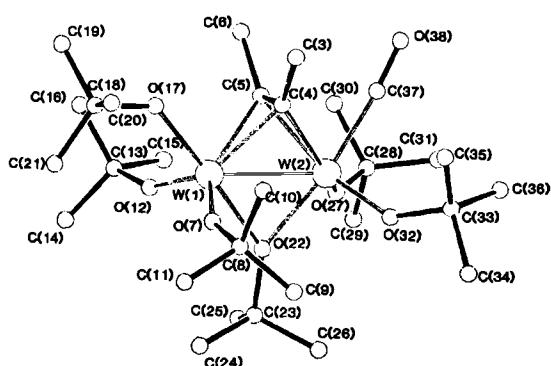


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W-W 2.633(1), W(1)-C(4) 2.124(15), W(1)-C(5) 2.169(16), W(2)-C(4) 2.173(14), W(2)-C(5) 2.098(15), C(4)-C(5) 1.36(2), W-O(terminal) 1.90(2) (Mittelwert), W-O(Verbrückend) 2.065(10), W(2)-C(37) 1.988(15); C(4)-C(5)-C(6) 126(1), C(5)-C(4)-C(3) 130(1), W(2)-C(37)-O(38) 173(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51748, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Komplex 5 kann als dunkelblaue Kristalle aus Hexan isoliert werden. 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten sprechen für eine statische Struktur (auf der NMR-Zeitskala) mit einer Spiegelebene als Symmetrieelement. Die durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Molekülstruktur zeigt Abbildung 1. Die $\nu(CO)$ -Schwingung ergibt im IR-Spektrum eine Bande bei 1917 cm^{-1} , was für eine starke W-CO-Rückbindung spricht. Es ist gerade die π -Acceptoreigenschaft von CO, die den $\mu-C_2Me_2$ -Komplex gegenüber dem Alkylidin-Komplex stabilisiert. In einer theoretischen Arbeit war vorausgesagt worden^[12], daß für die Umwandlung von $[L_3M(\mu-L)(\mu-CR)_2ML_3]$ in $[L_6M_2(\mu-L)(\mu-C_2R_2)]$ keine Energiebarriere existiert, wenn die Ele-

tronenkonfiguration der Metallatome zwischen d^4 und d^8 liegt (die Liganden L werden als neutral angenommen).

Eingegangen am 11. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 27. Januar 1986 [Z 1581]

CAS-Registry-Nummern:

1c: 88608-51-9 / 1d: 101077-89-8 / 1e: 101164-93-6 / 2c: 101077-93-4 / 2d: 101077-92-3 / 2e: 101077-91-2 / 3c: 101077-86-5 / 3d: 101077-87-6 / 3e: 101077-88-7 / 4: 82209-23-2 / 5: 101077-90-1 / $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2]$: 88608-50-8.

- [1] a) R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturges, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4291; b) M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* 4 (1985) 74; c) J. H. Freudenberger, S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985, 349; d) F. A. Cotton, W. Schwotzer, E. S. Shams-Houm, *Organometallics* 3 (1984) 1770.
- [2] a) M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6794; b) M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Chem. Soc. Rev.* 14 (1985) 69.
- [3] a) A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619; b) Y. Chi, J. R. Shapley, *ibid.* 4 (1985) 1900.
- [4] D. Nuel, F. Daham, R. Mathieu, *Organometallics* 4 (1985) 1436.
- [5] N. T. Allison, J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, E. C. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1384.
- [6] a) J. R. Shapley, J. T. Park, M. R. Churchill, C. Bueno, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7385; b) M. R. Churchill, C. Bueno, H. J. Wackerman, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 640.
- [7] a) L. Busetto, M. Green, J. A. K. Howard, B. Hessner, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1101; b) L. Busetto, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 101; c) J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, F. G. A. Stone, *Polyhedron* 4 (1985) 1135; d) L. Busetto, M. Green, J. A. K. Howard, B. Hessner, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1101; e) M. Green, S. J. Porter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 513; f) M. Green, J. C. Jeffery, S. J. Porter, H. Razay, F. G. A. Stone, *ibid.* 1982, 2475.
- [8] J. T. Park, J. R. Shapley, M. R. Churchill, C. Bueno, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6182.
- [9] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2903.
- [10] M. H. Chisholm, K. Folting, J. A. Heppert, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1234.
- [11] Schrock et al. untersuchten Reaktionen anderer Alkylidin-Komplexe mit CO: a) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* 1 (1982) 766; b) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1739.
- [12] C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 535.

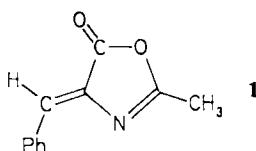
$C_{\text{Phenyl}}-\text{H} \cdots \text{O}$ - und $C_{\text{Phenyl}}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen; Kristallstruktur von (Z)-4-Benzyliden-2-methyl-5($4H$)-oxazolon, einer Zwischenstufe der Dehydropептidsynthese

Von Mohamed Souhassou, André Aubry, Guy Boussard und Michel Marraud*

In Phenylalanin-haltigen Proteinen^[11] und Peptiden^[2] sind die Carbonylsauerstoffatome vorzugsweise in der Ebene der Phenylsubstituenten angeordnet; ab-initio-Rechnungen legen nahe, daß zwischen Benzol und Formamid thermodynamisch begünstigte Wechselwirkungen bestehen^[11]. Darüber hinaus fanden Taylor und Kennard bei Neutronenbeugungsexperimenten kristallographische Hinweise auf Wasserstoffbrücken zwischen C-H-Bindungen und O- oder N-Atomen^[3]. Ein C-H \cdots O-Kontakt kann dann als Wasserstoffbrücke angesehen werden, wenn der

[*] Dr. M. Marraud, Dr. G. Boussard
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire,
C.N.R.S.-UA-494, ENSIC-INPL
1 rue Grandville, F-54042 Nancy (Frankreich)
Dr. A. Aubry, M. Souhassou
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie
C.N.R.S.-UA-809
Université de Nancy I, BP 236, F-54506 Vandœuvre (Frankreich)

Abstand H···O kürzer als 2.4 Å (das heißt C···O < 3.5 Å für lineare Anordnung C—H···O) und der Winkel CHO größer als 90° ist.



Wir berichten nun über die Kristallstruktur der Titelverbindung 1. Sie enthält je einen engen C—H···O- und C—H···N-Kontakt, an denen aromatische H-Atome beteiligt sind.

Das Vorkommen von α,β -Dehydroaminoäuren in mikrobiell erzeugten Peptidantibiotika hat dazu angeregt, solche modifizierten Aminoäuren in Analoga einzubauen^[4]. Als Vorteile wurden eine definierte Orientierung der ungesättigten Seitenkette aufgrund der Starrheit der $C^{\alpha}C^{\beta}$ -Doppelbindung und verstärkte Resistenz gegenüber enzymatischem Abbau erwartet^[5]. Die Doppelbindung kann jedoch Z- oder E-konfiguriert sein und läßt sich auch noch nicht ohne weiteres charakterisieren^[6,7]. Kono und Stammer^[8] empfehlen zur Einführung eines α,β -Dehydroaminoäurerests in eine wachsende Peptidkette den Aufbau einer Zwischenstufe mit C-terminaler 5(4H)-Oxazoloneinheit.

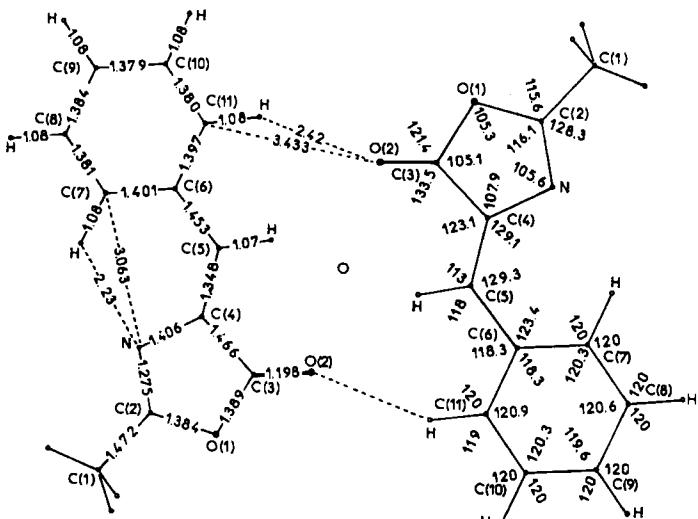


Abb. 1. Struktur eines „Dimers“ von 1 im Kristall, auf die mittlere Ebene projiziert. Eingezeichnet sind Bindungslängen (Å, links) und -winkel (°, rechts) sowie die Kontakte C11—H···O2 und C7—H···N.

Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur der aus α,β -Dehydroalanin^[9] erhaltenen Verbindung 1^[10]. Bei der Röntgenstrukturanalyse wurden alle Atome lokalisiert; die Wasserstoffatome wurden in Richtung der gefundenen C—H-Bindungen verschoben, bis die C—H-Bindungslängen den üblichen, durch Neutronenbeugung bestimmten Wert hatten. Die kleinen thermischen Faktoren der Nichtwasserstoffatome ($B_{eq}=3.0-4.8 \text{ \AA}^2$) führen zu genauen Bindungslängen ($\sigma=0.002 \text{ \AA}$) und -winkeln ($\sigma=0.1^\circ$). Die völlig planare Anordnung der Z-konfigurierten Moleküle (maximale Abweichung von der mittleren Ebene 0.027 Å) ermöglicht eine intensive Konjugation, die zu einer recht kurzen C5—C6- und einer recht langen C4—C5-Bindung führt; „kurz“ und „lang“ beziehen sich auf analoge Bindungen in Spezies mit verdrillter C5—C6-Bindung^[11]. Aus Abbildung 2 geht die Anordnung der „Dimere“ von 1 in der Elementar-

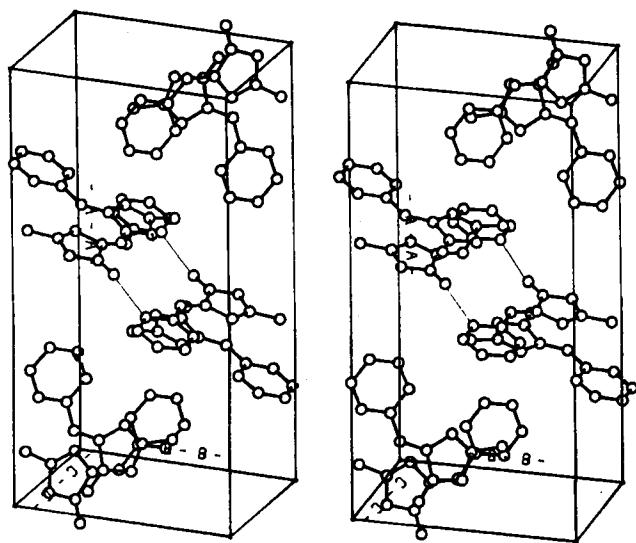


Abb. 2. Packung der „Dimere“ von 1 (Stereobild).

zelle hervor. Nach Abbildung 1 gibt es zwei Abstände, die kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind: den intramolekularen Kontakt C7—H···N und den intermolekularen Kontakt C11—H···O. Die C7—H···N-Wechselwirkung verursacht wahrscheinlich die coplanare Anordnung von Oxazol- und Phenylring. In Dehydropeptiden ist das N-Acceptoratom von 1 durch eine NH-Donorgruppe ersetzt, und die C5—C6-Bindung bildet mit der mittleren Ebene einen Winkel von bis zu 37° ^[11]. Die C11—H···O-Wechselwirkung führt zur Bildung der zentrosymmetrischen cyclischen Dimere aus zwei nahezu coplanaren Molekülen mit einem Abstand der mittleren Ebenen von 0.046 Å.

Wir nehmen an, daß die C—H···O- und C—H···N-Wechselwirkungen nicht einfach auf einem Packungseffekt beruhen; wegen der geringen Löslichkeit von 1 im inerten Solvens CCl_4 ließ sich allerdings die Aggregation in Lösung nicht untersuchen. Die Tieffeldverschiebung der *o*-H-Signale ($\delta=8.05$) gegenüber den *m*- und *p*-H-Signalen ($\delta=7.40$) legt jedoch nahe, daß die intramolekulare C—H···N-Wechselwirkung auch in Lösung existiert.

Die Kristallstruktur von 1 zeigt, daß der Phenylring sich nicht nur durch hydrophobe Wechselwirkungen und Packungseffekte auszeichnet, sondern auch als Protonendonator für negativ polarisierte Atome wie den Sauerstoff von Carbonylgruppen fungieren kann. Wechselwirkungen dieser Art dürften bei der Konformation der aromatischen Seitenketten von Peptiden und bei der Erkennung von Molekülen in biologischen Prozessen eine Rolle spielen.

Eingegangen am 16. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 7. Februar 1986 [Z 1593]

CAS-Registry-Nummer:
1: 38879-46-8.

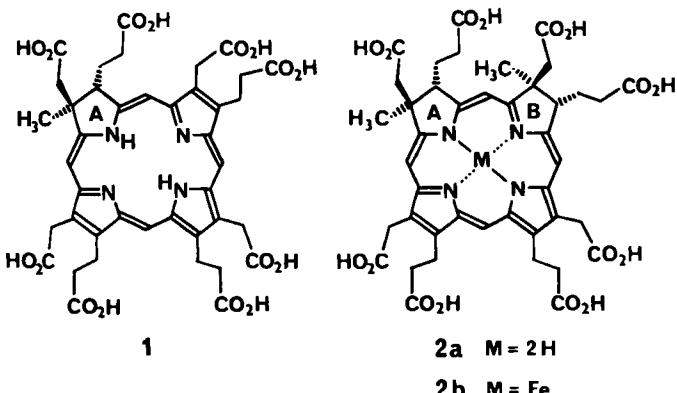
- [1] R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5921.
- [2] K. A. Thomas, G. M. Smith, T. B. Thomas, R. J. Feldman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 4843.
- [3] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5063.
- [4] K. Noda, Y. Shimohigashi, N. Izumiya in E. Gross, J. Meienhofer (Hrsg.): *The Peptides. Analysis, Synthesis, Biology*, Vol. 5, Academic Press, New York 1983, S. 285.
- [5] M. L. English, C. H. Stammer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 83 (1978) 1464.
- [6] C. G. Shin, Y. Yonezawa, T. Yamada, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 2147.
- [7] Y. Shimohigashi, T. J. Nitz, C. H. Stammer, T. Inobushi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3235.

- [8] S. Kono, C. H. Stammer, *Int. J. Peptide Protein Res.* 12 (1978) 222.
[9] R. M. Herbst, D. Shemin in A. H. Blatt (Hrsg.): *Organic Synthesis*, Vol. II, Wiley, New York 1943, S. I.
[10] 1: *Pbca*, $a = 21.318(2)$, $b = 10.890(1)$, $c = 7.981(1)$ Å, $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.34$ g cm $^{-3}$, 1797 unabhängige Reflexe, davon 1448 mit $I > 1.5\sigma(I)$, Strukturlösung und -verfeinerung mit den Programmen MULTAN 80 bzw. SHELX bis $R = 0.035$; $R_w = 0.041$ ($w = 2.25/(\sigma^2(F) + 0.00026 F^2)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51767, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[11] A. Aubry, F. Allier, G. Boussard, M. Marraud, *Biopolymers* 24 (1985) 639.

Einfacher Zugang zu geminal dialkylierten Chlorinen**

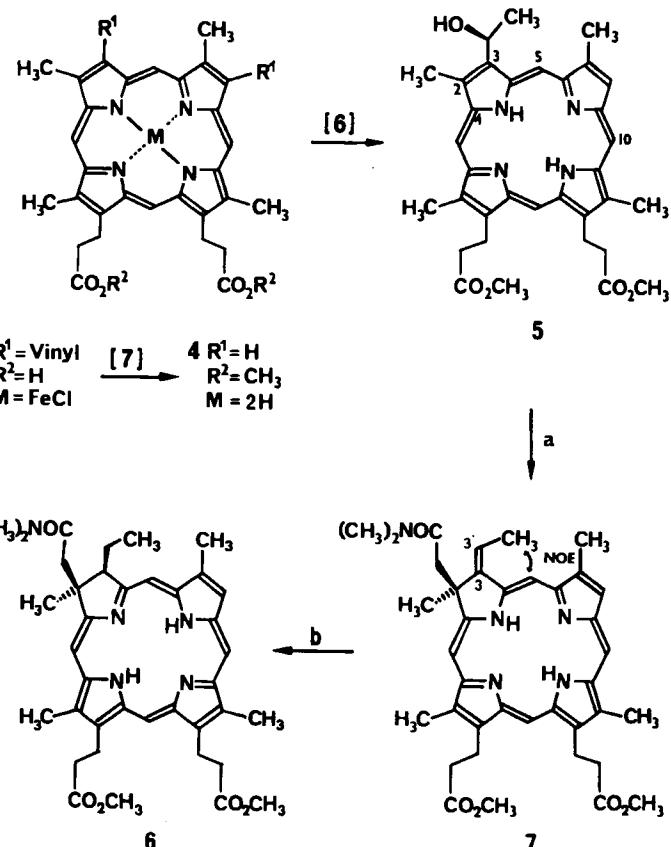
Von Franz-Peter Montforts* und Gottfried Zimmermann
Professor Burchard Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Faktor I 1 und Sirohydrochlorin 2a sind neuartige porphinoide Pigmente mit Chlorin- bzw. Isobacteriochlorin-Struktur. Ihre reduzierten Derivate treten als Zwischenprodukte bei der Biosynthese von Vitamin B₁₂ über Uroporphyrinogen III auf^[1]. Eisenhaltiges Sirohydrochlorin 2b fungiert darüber hinaus als prosthetische Gruppe in Sulfat- und Nitrit-Reduktasen von Bakterien und Pflanzen^[2].



Die Konstruktion des geminal dialkylierten Strukturbezirks in den Pyrrolringen A bzw. A' und B ist eine der Hauptschwierigkeiten bei Modell-^[3] und Totalsynthesen^[4] dieser Strukturtypen. Wir fanden nun, daß sich eben dieser Teil bequem ausgehend von wohlfeilen Hydroxyalkylporphyrinen durch Claisen-Umlagerung mit *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal^[5] aufbauen läßt.

Ein als Edukt geeignetes 3-Hydroxyethylporphyrin 5^[6] kann man auf bekanntem Wege über Deuteroporphyrindimethylester 4^[7] aus Häminhydrochlorid 3 gewinnen. Mit *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal geht 5 in 7 über. Die leicht durch intramolekularen ¹H-Kern-Overhauser-Effekt (NOE) nachweisbare Z-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung im Produkt 7 beweist den erwarteten stereoselektiven Verlauf^[8] der Umlagerung. Katalytische Hydrierung von 7 ergibt das Chlorin 6, dessen *cis*-



Schema 1. Reaktionsbedingungen: a) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, *o*-Xylool, Molekularsieb 3 Å, Argon, 160°C , 1 h; „Flash-Chromatographie“; Kristallisation 76%. – b) H_2 , Pd/C, CH_3OH , Raumtemperatur, 2 h; „Flash-Chromatographie“; Kristallisation 70%. – Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse und UV/VIS-, ¹H-NMR- sowie Massenspektroskopie charakterisiert. Ausgewählte spektroskopische Daten: 7, UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 399$ nm ($\lg \epsilon = 5.176$), 496 (3.99), 503 (3.95), 532 (4.03), 602 (3.56), 629 (3.48), 659 (4.61); ¹H-NMR (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = -2.68$, -2.52 (2m, 2 NH), 2.19 (s, 2-CH₃), 2.82 (d, $J = 7.5$ Hz, 3'-CH₃), 3.25 (AB-System, 2-CH₂), 6.44 (q, $J = 7.5$ Hz, 3'-H), 8.86 (s, 20-H), 9.52 (s, 5-H); MS (200°C): m/z 651 (26%, M^+), 565 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$). 6, UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 392$ ($\lg \epsilon = 5.195$), 489 (4.025), 496 (4.041), 522 (3.185), 532 (3.047), 592 (3.505), 616 (3.466), 645 (4.583); ¹H-NMR (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 1.18$ (t, $J = 7.4$ Hz, CH₃, 3-Ethyl), 2.20 (s, 2-CH₃), 2.42 (m, $J = 7.4$ Hz, CH₂, 3-Ethyl), 3.25 (AB-System, 2-CH₂), 4.66 (t, 3-H), 8.79 (s, 20-H), 9.01 (s, 5-H).

Konfiguration ebenfalls aus einem NOE-Experiment hervorgeht (Schema 1).

Da leistungsfähige Porphyrinsynthesen existieren und Hydroxyalkylsubstituenten durch Acylierung mit anschließender Reduktion eingeführt werden können, sollte das hier vorgestellte Konzept einen Weg zu den Naturstoffen 1 und 2 eröffnen. Vorversuche, die wegen der stereochemischen Problematik weitere Klärung erfordern, zeigen, daß Hämatoporphyrindimethylester durch zweifache Claisen-Umlagerung in den Isobacteriochlorin-Strukturtyp umgewandelt wird.

Eingegangen am 20. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 6. Februar 1986 [Z 1598]

* Prof. Dr. F.-P. Montforts [+] Dr. G. Zimmermann
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[+] Neue Adresse: FB2-Chemie der Universität
Loebener Straße/NW2, D-2800 Bremen 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. D. Leibfritz (Universität Bremen) für die Massenspektren.

[1] A. R. Battersby, E. McDonald in D. Dolphin (Hrsg.): *Vitamin B₁₂*, Vol. 1, Wiley, New York 1982, S. 107.
[2] a) L. M. Siegel, M. J. Murphy, H. Kamin, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 251;
b) M. J. Murphy, L. M. Siegel, *ibid.* 248 (1973) 6911; c) M. J. Murphy, L. M. Siegel, H. Kamin, D. Rosenthal, *ibid.* 248 (1973) 2801; d) M. J. Murphy, L. M. Siegel, S. R. Tove, H. Kamin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71 (1974) 612.
[3] a) A. R. Battersby, L. A. Reiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 2743;
b) A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, R. J. Snow, *ibid.* 1984, 2725, 2733; c)