

Der diamagnetische Anteil ($\Delta_{\text{dia}} \cong \Delta_{\text{obs}}^{\text{La}}$), der durch Messung mit $\text{La}(\text{fod})_3$ ermittelt wurde, sinkt mit zunehmender Donorwirkung der Substituenten in der Reihe (1)–(6)^[6]. Dies entspricht den Erfahrungen bei der Protonierung von Carbonylverbindungen^[7].

Tabelle 1. Beobachtete LSR-induzierte Verschiebung Δ_{obs} der Carbonylkohlenstoffatome in den Verbindungen (1)–(7). Für die ^{13}C -NMR-Messungen wurden die molaren Verhältnisse Substrat:LSR = 20:1 und 10:1 gewählt und die Werte (in ppm) auf das Verhältnis Substrat:LSR = 1:1 linear extrapoliert. Der Fehler der Δ_{obs} -Werte ist wegen der Verwendung eines 4K-Speichers mit 1.5 ppm anzusetzen.

$\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2$ (1)–(7)					
$-\text{R}^1$	$-\text{R}^2$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{La}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Eu}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Pr}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Yb}}$
(1) $-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	+16.4	+41.0	-55.3	+149.0
(2) $-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	+12.0	+8.7	-50.4	+131.9
(3) $-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	+4.2	0	-51.1	+110.2
(4) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCH}_3$	+2.3	-34.8	-36.5	+115.0
(5) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-1.5	-60.2	-7.1	+78.0
(6) $\text{H}_3\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		0	-78.8	+8.8	+61.0
(7) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$	-5.3	-35.1	-19.0	+108.7

Besonders interessant sind die „anormalen“ Hochfeldverschiebungen der ^{13}CO -Signale im Amid (7), im Urethan (4) und in den Harnstoffen (5) und (6) beim Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Dieser gelegentlich erwähnte Effekt^[8] kann zur Zuordnung von ^{13}C -NMR-Signalen herangezogen werden^[9].

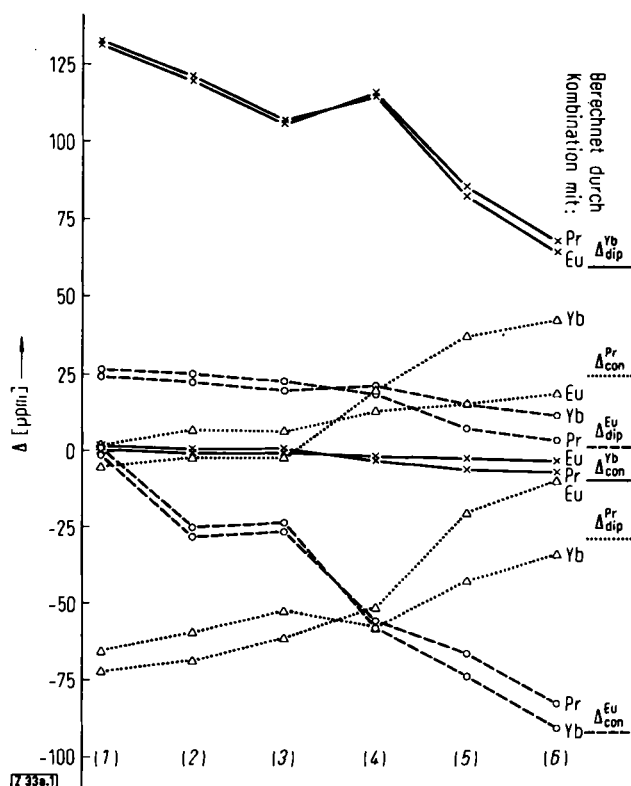


Abb. 1. Kontakt- (Δ_{con}) und Pseudokontakt-Verschiebungen (Δ_{dip}) der Carbonylkohlenstoffatome in (1)–(6). Zur Auftrennung des paramagnetischen Anteils (Δ_{para}) der LSR-induzierten Verschiebung ($\Delta_{\text{con}} + \Delta_{\text{dip}}$) dienen die folgenden, experimentell bestimmten Relationen^[11]:

$$\Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}} : \Delta_{\text{dip}}^{\text{Pr}} : \Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}} = (4) : (-11) : (22) \text{ und} \\ \Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}} : \Delta_{\text{con}}^{\text{Pr}} : \Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}} = (-48.1) : (11) : (-1.8).$$

Zahlenbeispiel:

$$\Delta_{\text{para}}^{\text{Eu}} = \Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}} + \Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}}$$

$$\Delta_{\text{para}}^{\text{Yb}} = \Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}} + \Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}}$$

$$\frac{\Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}}}{\Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}}} = \frac{-48.1}{-1.8}; \frac{\Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}}}{\Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}}} = \frac{4}{22}$$

Die Größe von Δ_{dip} und Δ_{con} kann man aus den Verschiebungen mit den verschiedenen Lanthanoid-Ionen gewinnen (Tabelle 1). Die von Reuben^[10] angegebenen Relationen von Δ_{con} und von Δ_{dip} für Eu^{3+} , Pr^{3+} und Yb^{3+} bilden die erforderlichen weiteren Bestimmungsgleichungen für die Separierung von Δ_{dip} und Δ_{con} . Die Verwendung von drei verschiedenen paramagnetischen Ionen erlaubt durch Überbestimmung eine Kontrolle der errechneten Werte.

Die Übereinstimmung von Δ_{dip} und Δ_{con} , die aus den gemessenen Verschiebungen $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Eu}}$, $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Pr}}$ und $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Yb}}$ errechnet wurden, war bei Verwendung der theoretischen Werte von Reuben^[10] und Dobson et al.^[11] mäßig; sie wurde jedoch besser, wenn man die experimentellen Werte von Dobson et al.^[11] zugrunde legte (Abb. 1).

Mit zunehmender Donoreigenschaft der Substituenten [(1)→(6)] an der Carbonylgruppe steigt der Kontakt-Anteil stark an; die Bedeutung des dipolaren Anteils nimmt entsprechend ab. Die steigende Basizität des Carbonylsauerstoffs in der Reihe (1)–(6)^[12] bedingt offenbar über eine stärkere Komplexbildung eine stärkere Spindelokalisierung und folglich eine Zunahme von Δ_{con} . Damit würde auch die Abnahme des Anteils der dipolaren Verschiebung verständlich, denn durch die Verschmierung der freien Spindichte sollte das durch den Raum wirkende Magnetfeld am Carbonylkohlenstoff geschwächt werden.

Die Ergebnisse legen nahe, daß man den für Konformationsuntersuchungen wichtigen Pseudokontakt-Anteil Δ_{dip} am besten mit $\text{Yb}(\text{fod})_3$ bestimmt, während für Messungen, bei denen es auf den Kontakt-Anteil Δ_{con} ankommt^[9], $\text{Eu}(\text{fod})_3$ vorzuziehen ist.

Eingegangen am 26. März 1974,
ergänzt am 26. April 1974 [Z 33a]

[1] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 85, 1059 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1011 (1973).

[2] G. E. Hawkes, C. Marzin, D. Leibfritz, S. R. Johns, K. Herwig, R. A. Cooper, D. W. Roberts u. J. D. Roberts in R. E. Sievers: NMR-Shift-Reagents. Academic Press, New York 1973.

[3] M. Hirayama u. Y. Hanyu, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2687 (1973).

[4] D. J. Chadwick u. D. H. Williams, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 128.

[5] J. Reuben, Progr. NMR-Spectrosc. 9, 1 (1973).

[6] Die Donorwirkung der Substituenten von (6) ist größer als von (5); vgl. H. O. Kalinowski, H. Kessler u. A. Walter, Tetrahedron 30, 1137 (1974).

[7] H. O. Kalinowski u. H. Kessler, Org. Magn. Res., im Druck.

[8] E. Wenkert, D. W. Cochran, E. W. Hayman, R. B. Lewis u. F. M. Schell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6271 (1971).

[9] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 86, 553 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 8 (1974).

[10] J. Reuben, J. Magn. Res. 11, 103 (1973).

[11] C. M. Dobson, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, J. C. S. Dalton 1973, 2662.

[12] Die Messungen an Dimethylacetamid (7) ergeben Werte, die zwar den Trend widerspiegeln, aber quantitativ schlechter übereinstimmen (s. Tabelle 1).

Anwendung der $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -induzierten Verschiebung zur Festlegung des Komplexbildungsortes und zur Signalzuordnung in ^{13}C -NMR-Spektren geschützter Dipeptide

Von Horst Kessler und Michael Molter^[*]

Die Zuordnung der Signale der Carbonylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum von Peptiden ist mit den üblichen

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. M. Molter
Institut für Organische Chemie der Universität
Laboratorium Niederrad,
6 Frankfurt (M) 70, Theodor-Stern-Kai 7

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Methoden häufig nicht möglich. In einigen Fällen hilft die Anwendung von Eu(fod)_3 (Tris(6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium) als Verschiebungsreagens weiter. Der Kontakt-Anteil Δ_{con} ist bei diesem Reagens so groß, daß er bei Urethanen, Amiden und Harnstoffen den Pseudokontakt-Anteil Δ_{dip} überkompensiert und zu einer „anormalen“ Hochfeldverschiebung des $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Signals führt^[1, 2].

Ein Z- oder Boc-Dipeptid-methylester zeigt im Carbonylbe- reich des ^{13}C -NMR-Spektrums drei Signale, von denen das des Urethancarbonyl-Kohlenstoffatoms bei 154–156 ppm deutlich von denjenigen der Amid- und Estercarbonyl-Kohlen- stoffatome (169–173 ppm) getrennt ist. Von diesen wird bei Zusatz von Eu(fod)_3 nur eines nach hohem Feld verschoben. Da wir bei Estercarbonyl-Kohlenstoffatomen keine Hochfeld- verschiebungen beobachten konnten, eine solche aber bei

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Dipeptiden. Die Werte sind in ppm bezogen auf TMS angegeben (Lösungsmittel CDCl_3). Die in Klammern aufgeführten Werte sind die durch Eu(fod)_3 induzierten Verschiebungen (auf Eu(fod)_3 :Substrat = 1:1 extrapoliert). [a] Restliche Aromatensignale von Z-Phe-Ala-OCH₃: 130.0; 128.7; 128.3; 127.1.

	Urethan—CO	Amid—CO	Ester—CO
Bereich der chem. Verschiebung [ppm]	154–156	169–173	169–173
Modell- verbindungen	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}_3\text{CO}$ 157.1 (–35.0)	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}_3\text{C}$ 170.7 (–35.0)	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}_3\text{C}$ 170.9 (+9.0)
Z-Phe-Ala-OCH ₃ [a]			
Boc-Phe-Phe-OCH ₃			
Boc-Gly-Phe-OCH ₃			
Boc-Phe-Gly-OCH ₃			
Boc-Gly-Gly-OCH ₃			
Trt-Gly-Gly-OCH ₃			

Amidcarbonyl-Kohlenstoffatomen infolge des großen Kon- takt-Anteils auftritt^[1], können wird diese beiden Signale zuordnen (Tabelle 1).

In Boc-Gly-OCH₃ gibt es nur zwei Carbonylgruppen, mit denen das Verschiebungsreagens komplexieren kann. Für die Urethancarbonylgruppe ($\delta = 156.0$ ppm) findet man die oben erwähnte „anomale“ Hochfeldverschiebung ($\Delta_{\text{obs}} = -9$ ppm^[3]), die eine beträchtliche Komplexierung anzeigt. Bei den untersuchten geschützten Dipeptiden (Tabelle 1) zeigt sich die Hochfeldverschiebung des Urethan-CO-Signals prak- tisch nicht mehr, vielmehr findet man sie am Amid-CO-Signal; das weist auf die bevorzugte Komplexierung an der Amidcar- bonylgruppe hin. Allerdings ist die schwache Hochfeldver- schiebung des Urethan-CO-Signals in Boc-Phe-Gly-OCH₃, Boc-Gly-Phe-OCH₃ und Boc-Gly-Gly-OCH₃ ein Beweis da- für, daß auch diese Gruppe teilweise komplexiert wird^[5].

Demnach konkurrieren in geschützten Dipeptiden mehrere Komplexierungsstellen um die Lanthanoiden-Verschiebungs- reagentien, wodurch ihre Anwendung zur Konformationsana- lyse solcher Verbindungen^[6] problematisch wird, falls keine quantitativen Aussagen über die relativen Komplexbildungs- konstanten möglich sind. Die Strukturbestimmung wird zu- sätzlich erschwert, wenn Verbindungen vorliegen, deren Kon- formationsgleichgewicht durch die Komplexierung beeinflusst werden kann^[4].

Eingegangen am 26. März 1974,
ergänzt am 26. April 1974 [Z 33b]

[1] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 86, 552 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 8 (1974).

[2] E. Wenkert, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, R. B. Lewis u. F. M. Schell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6271 (1971).

[3] Die Messungen wurden bei 100 °C durchgeführt. Dabei ist der Austausch zwischen den Z,E-Isomeren häufig. Bei 0 °C (seltener Austausch) findet man, wie bereits in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet [4], ein nichtlineares Verhal- ten der lanthanoid-induzierten Verschiebung mit bevorzugter Komplexie- rung der E-Form.

[4] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 85, 1059 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1011 (1973).

[5] Daß die Hochfeldverschiebung nicht auf den Winkelterm im Geometrie- faktor des dipolaren Anteils (= Pseudokontakt-Anteil), sondern auf einen Kontakt-Anteil zurückzuführen ist, zeigt die positive Verschiebung des betref- fenden Signals mit Yb(fod)_3 .

[6] L. C. Martinelli, J. L. Honigberg u. L. A. Sternson, Tetrahedron 29, 1671 (1973).

Isomerisierung durch Ringerweiterung bei silylierten Phosphor-yliden^[1]

Von Wolfgang Malisch und Hubert Schmidbaur^[*]

Bei Reaktionen von Alkyliden-trialkylphosphoranen mit Dial- kyldihalogenisilanen^[2] bilden sich überraschend leicht ylidische Derivate des 1,3-Disilacyclobutans vom Typ (1), deren Cyclobutananalogue nicht existenzfähig sind^[3]. Offenbar ver- mögen zwei Si-, nicht aber zwei C-Atome die beiden carbanio- nischen Zentren der Ylidfunktionen ausreichend gegeneinan- der abzuschirmen^[4].

Unter Variation der Versuchsbedingungen sowie der Substi- tuenten haben wir jetzt jedoch gefunden, daß (1) nicht das thermodynamisch stabilste Produkt, sondern nur eine kine- tisch begünstigte erste Stufe solcher Umsetzungen ist: Bei längerer Reaktionsdauer und in Gegenwart eines geringen Überschusses an Ylid (Weg a, b) oder metalliertem Ylid (Weg c) als Base entsteht irreversibel die isomere Sechsringverbin- dung (2). Auch wandelt sich (1) langsam bei 25 °C, rascher

[*] Dr. W. Malisch und Prof. Dr. H. Schmidbaur
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland