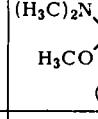
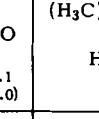
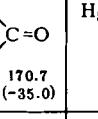
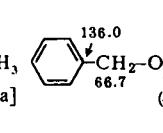
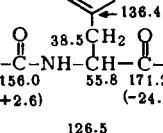
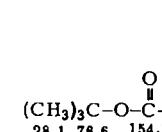
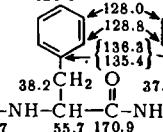
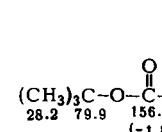
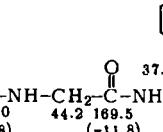
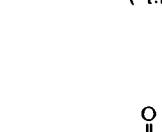
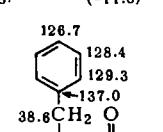
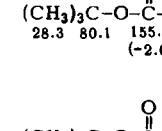
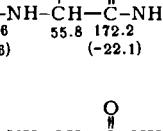
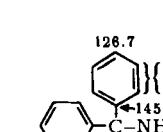
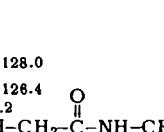


Methoden häufig nicht möglich. In einigen Fällen hilft die Anwendung von Eu(fod)<sub>3</sub> (Tris(6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium) als Verschiebungsreagens weiter. Der Kontakt-Anteil  $\Delta_{\text{con}}$  ist bei diesem Reagens so groß, daß er bei Urethanen, Amiden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

Ein Z- oder Boc-Dipeptid-methylester zeigt im Carbonylbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums drei Signale, von denen das des Urethancarbonyl-Kohlenstoffatoms bei 154–156 ppm deutlich von denjenigen der Amid- und Estercarbonyl-Kohlenstoffatome (169–173 ppm) getrennt ist. Von diesen wird bei Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> nur eines nach hohem Feld verschoben. Da wir bei Estercarbonyl-Kohlenstoffatomen keine Hochfeld-verschiebungen beobachten konnten, eine solche aber bei

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von Dipeptiden. Die Werte sind in ppm bezogen auf TMS angegeben (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ). Die in Klammern aufgeführten Werte sind die durch Eu(fod)<sub>3</sub> induzierten Verschiebungen (auf Eu(fod)<sub>3</sub>; Substrat = 1:1 extrapoliert). [a] Restliche Aromaten signale von Z-Phe-Ala-OCH<sub>3</sub>: 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                  |        |    |  |
| Z-Phe-Ala-OCH <sub>3</sub>           | [a]  |  |   |
| Boc-Phe-Phe-OCH <sub>3</sub>         |      |  |   |
| Boc-Gly-Phe-OCH <sub>3</sub>         |      |  |   |
| Boc-Phe-Gly-OCH <sub>3</sub>         |      |  |   |
| Boc-Gly-Gly-OCH <sub>3</sub>         |      |  |   |
| Tri-Gly-Gly-OCH <sub>3</sub>         |      |  |   |

Amidcarbonyl-Kohlenstoffatomen infolge des großen Kontakt-Anteils auftreten<sup>11)</sup>, können wir diese beiden Signale zuordnen (Tabelle 1).

In Boc-Gly-OCH<sub>3</sub> 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<sup>[3]</sup>), die eine beträchtliche Komplexbildung anzeigen. Bei den untersuchten geschützten Dipeptiden (Tabelle 1) zeigt sich die Hochfeldverschiebung des Urethan-CO-Signals praktisch nicht mehr, vielmehr findet man sie am Amid-CO-Signal; das weist auf die bevorzugte Komplexbildung an der Amidcarbonylgruppe hin. Allerdings ist die schwache Hochfeldverschiebung des Urethan-CO-Signals in Boc-Phe-Gly-OCH<sub>3</sub>, Boc-Gly-Phe-OCH<sub>3</sub> und Boc-Gly-Gly-OCH<sub>3</sub> ein Beweis dafür, daß auch diese Gruppe teilweise komplexiert wird<sup>[5]</sup>.

Demnach konkurrieren in geschützten Dipeptiden mehrere Komplexierungsstellen um die Lanthanoiden-Verschiebungsreagentien, wodurch ihre Anwendung zur Konformationsanalyse solcher Verbindungen<sup>[6]</sup> problematisch wird, falls keine quantitativen Aussagen über die relativen Komplexbildungskonstanten möglich sind. Die Strukturbestimmung wird zusätzlich erschwert, wenn Verbindungen vorliegen, deren Konformationsgleichgewicht durch die Komplexbildung beeinflusst werden kann<sup>[4]</sup>.

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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet [4], ein nichtlineares Verhalten der lanthanoid-induzierten Verschiebung mit bevorzugter Komplexiereung 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 Geometriefaktor des dipolaren Anteils (=Pseudokontakt-Anteil), sondern auf einen Kontakt-Anteil zurückzuführen ist, zeigt die positive Verschiebung des betreffenden Signals mit Yb(fod).<sup>3</sup>

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

## **Isomerisierung durch Ringerweiterung bei silylierten Phosphor-yilden<sup>[1]</sup>**

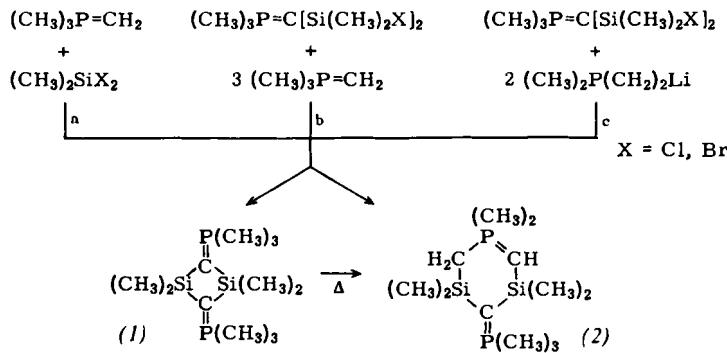
Von Wolfgang Malisch und Hubert Schmidbaur<sup>[\*]</sup>

Bei Reaktionen von Alkylen-trialkylphosphoranen mit Dialkylchlorosilanen<sup>[2]</sup> bilden sich überraschend leicht ylidische Derivate des 1,3-Disilacyclobutans vom Typ (1), deren Cyclobutananaloge nicht existenzfähig sind<sup>[3]</sup>. Offenbar vermögen zwei Si-, nicht aber zwei C-Atome die beiden carbanionischen Zentren der Ylidfunktionen ausreichend gegeneinander abzuschirmen<sup>[4]</sup>.

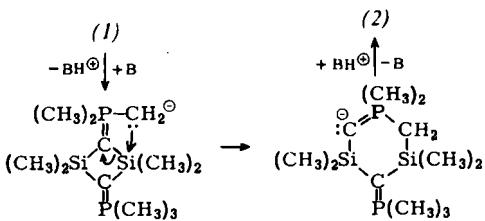
Unter Variation der Versuchsbedingungen sowie der Substuenten haben wir jetzt jedoch gefunden, daß (1) nicht das thermodynamisch stabilste Produkt, sondern nur eine kinetisch begünstigte erste Stufe solcher Umsetzungen ist: Bei längerer Reaktionsdauer und in Gegenwart eines geringen Überschusses an Ylid (Weg a, b) oder metalliertem Ylid (Weg c) als Base entsteht irreversibel die isomere Sechsringverbindung (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

beim Erhitzen auf 120 °C in (2) um. Der Vorgang entspricht einer Ringexpansion unter Einbeziehung einer vorher exocyclischen Ylidfunktion.

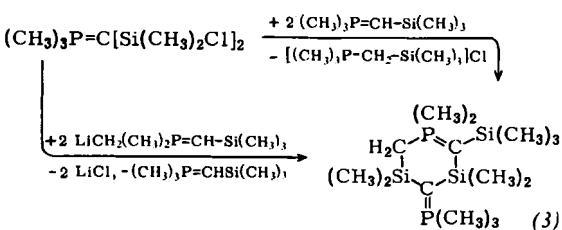


Der Isomerisierungsprozeß (1) → (2) wird eingeleitet durch Deprotonierung von (1) an einer  $\text{PCH}_3$ -Gruppe und nucleophilem Angriff des so gebildeten Carbanions an einem Si-Atom. Ringöffnung erzeugt ein neues Carbanion, das sich unter synchroner Aufnahme des Protons zur CH-Gruppe von (2) komplettiert.



Silacyclobutan-Ringöffnungen durch Ylide verlaufen ähnlich<sup>[5]</sup>. Frühere Ergebnisse über Isomerisierungen fünf- und sechsgliedriger Disilanyl-ylid-Ringsysteme<sup>[6]</sup> werden durch diese neue Variante carbanionischer Umlagerungen<sup>[7]</sup> bestätigt und ergänzt.

Ein am ylidischen C-Atom des Rings (2) substituiertes Derivat (3) entsteht quantitativ bei der Umsetzung von Bis(dimethylchlorsilyl)methylen-trimethylphosphoran<sup>[2]</sup> mit Trimethylsilylmethylen-trimethylphosphoran<sup>[8]</sup> oder dessen Metallierungsprodukt<sup>[4]</sup>. Die Silylierung des Ausgangs-Ylids verhindert hier von vornherein eine Vierringbildung.



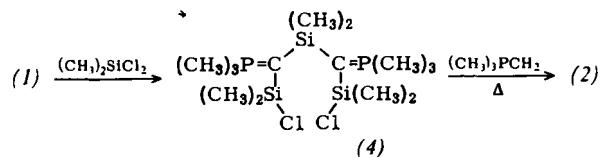
Die Zusammensetzung von (2),  $\text{Fp}=32\text{--}34^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp}=113\text{--}115^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ , und (3),  $\text{Fp}=65\text{--}67^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp}=119\text{--}121^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ , wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt. Die Struktur folgt aus den NMR-Spektren:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , TMS i.,  $35^\circ\text{C}$ ): (2):  $\tau(\text{CH}_3)_3\text{P}$  8.92 ppm (d, 9 H),  $J(\text{HCP})$  11.9 Hz;  $\tau(\text{CH}_3)_2\text{P}$  8.88 (d, 6 H),  $J(\text{HCP})$  11.8;  $\tau\text{CH}_2$  9.22 (dd, 2 H),  $J(\text{HCP})$  15.0;  $\tau\text{CH}_3\text{Si}$  9.59 (d, 6 H),  $J(\text{HCSiCP})$  0.8;  $\tau\text{CH}_3\text{Si}'$  9.72 (s, 6 H);  $\tau\text{CH}_2$  10.40 (ddt<sup>[9]</sup>, 1 H). – (3):  $\tau(\text{CH}_3)_3\text{P}$  8.90 (d, 9 H),  $J(\text{HCP})$  11.9;  $\tau(\text{CH}_3)_2\text{P}$  8.74 (d, 6 H),  $J(\text{HCP})$  11.75;  $\tau\text{CH}_2$  9.05 (d, 2 H),  $J(\text{HCP})$  14.75;  $\tau(\text{CH}_3)_2\text{Si}$  9.81 (dd, 6 H),  $J(\text{HCSiCP})$  0.4,  $J(\text{HCSiCP}')$  0.3;

$\tau(\text{CH}_3)_2\text{Si}'$  9.68 (dd, 6 H),  $J(\text{HCSiCP})$  0.4,  $J(\text{HCSiCP}')$  0.8;  $\tau(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  9.71 (s, 9 H).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $35^\circ\text{C}$ ): (2):  $\delta\text{P}$  + 1.525 ppm,  $\delta\text{P}'$  + 1.274, AB,  $J(\text{PP}')$  6.4 Hz. – (3):  $\delta\text{P}$  + 2.39,  $\delta\text{P}'$  – 2.86, AX,  $J(\text{PP}')$  3.8 ('H-entkoppelt).

(1) reagiert mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Ringöffnung zu (4),  $\text{Fp}=88\text{--}89^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>. Der Versuch eines erneuten Ringschlusses mit  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  führt intermediär zu Yliden höheren Molekulargewichts, vermutlich auch zu größeren Ringen. Destillationsversuche ergeben jedoch wieder nur das offenbar besonders stabile (2).



Eingegangen am 23. Januar 1974 [Z 38]

[1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide. 19. Mitteilung. – 18. Mitteilung: H. Schmidbaur u. H. Stühler, Angew. Chem. 85, 345 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 321 (1973).

[2] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Angew. Chem. 82, 84 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 77 (1970); Chem. Ber. 103, 97 (1970).

[3] H. J. Bestmann u. R. Zimmermann in G. M. Kosolapoff u. L. Meier: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3, S. 1–185. Wiley-Interscience, New York 1972.

[4] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 103, 3007, 3448 (1970); 104, 150 (1971).

[5] H. Schmidbaur u. W. Wolf, Angew. Chem. 85, 344 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 320 (1973).

[6] H. Schmidbaur u. W. Vornberger, Angew. Chem. 82, 773 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 737 (1970); Chem. Ber. 105, 3173 (1972).

[7] R. West, Pure Appl. Chem. 19, 291 (1969).

[8] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); zit. Lit.

[9]  $\tau\text{CH}$  stellt nur bei Analyse nach erster Ordnung annähernd ein verdoppeltes Dublett von Triplets dar, das durch P-Entkopplung zum 1:2:1-Triplett vereinfacht wird,  $J(\text{HCPCH})$  1.25. Die zusätzlichen Kopplungen aus den  $\text{CH}_3$ -Gruppen und die P-P-Wechselwirkung führen zu Signalverbreiterungen der äußeren Linien, die bei partieller H-Entkopplung verschwinden.

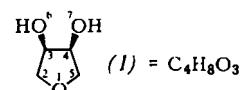
[10]  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau\text{CH}_3\text{P}$  9.33 (d, 18 H),  $J(\text{HCP})$  12;  $\tau\text{CH}_3\text{SiCl}$  9.85 (s, 12 H);  $\tau\text{CH}_3\text{Si}$  10.13 (s, 6 H).  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta\text{P}$  – 3.16 ('H-entkoppelt).

### Kristallstruktur des 1:1-Komplexes von Natriumperchlorat mit 1,4-Anhydroerythrit (*cis*-3,4-Tetrahydrofurandiol)

Von R. E. Ballard, A. H. Haines, E. K. Norris und A. G. Wells<sup>[1]</sup>

Die in vielerlei Hinsicht interessanten Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexe neutraler Moleküle wie makrocyclischer Polyäther<sup>[11]</sup> und Antibiotika<sup>[2]</sup> oder makrobi- und -tricyclischer Aminopolyäther (Kryptate)<sup>[3]</sup> werden zur Zeit intensiv untersucht.

Wir berichten über die Bildung neuer Komplexe aus 1,4-Anhydroerythrit (*cis*-3,4-Tetrahydrofurandiol) (1)<sup>[4]</sup> und Natriumjodid, -thiocyanat oder -perchlorat, die sich beim Konzentrieren äquimolarer Lösungen der beiden Komponenten in Äthanol als hygrokopische Kristalle isolieren lassen.



Nach Umkristallisation aus 2-Propanol/Äthylacetat ergibt sich die Zusammensetzung dieser Komplexe durch Element-

[\*] Dr. R. E. Ballard, Dr. A. H. Haines, E. K. Norris und A. G. Wells  
School of Chemical Sciences, University of East Anglia  
Norwich NOR 88C (England)