

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]

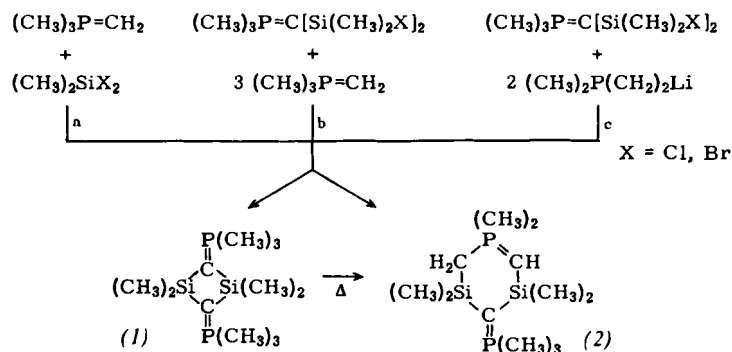
Von Wolfgang Malisch und Hubert Schmidbaur^[*]

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].

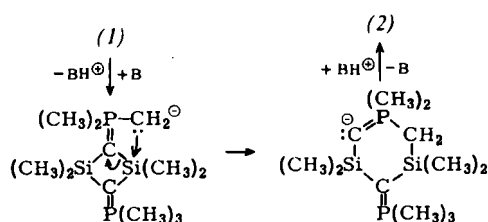
Unter Variation der Versuchsbedingungen sowie der Substi- tuenten haben wir jetzt jedoch gefunden, daß (1) nicht das thermodynamisch stabilste Produkt, sondern nur eine kine- tisch begünstigte erste Stufe solcher Umsetzungen ist: Bei längerer Reaktionsdauer und in Gegenwart eines geringen Überschusses 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

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

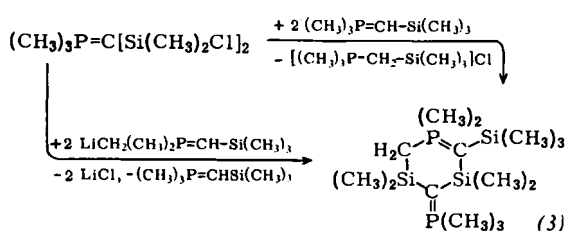


Der Isomerisierungsprozeß (1) → (2) wird eingeleitet durch Deprotonierung von (1) an einer PCH₃-Gruppe und nucleophilem Angriff des so gebildeten Carbanions an einem Si-Atom. Ringöffnung erzeugt ein neues Carbanion, das sich unter synchroner Aufnahme des Protons zur CH-Gruppe von (2) komplettiert.



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

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



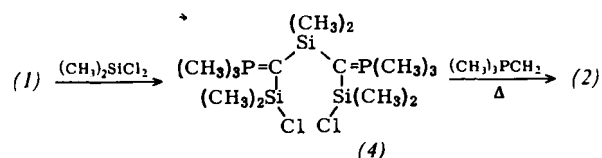
Die Zusammensetzung von (2), Fp = 32–34 °C, Kp = 113–115 °C/0.1 Torr, und (3), Fp = 65–67 °C, Kp = 119–121 °C/0.01 Torr, wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt. Die Struktur folgt aus den NMR-Spektren:

¹H-NMR (C₆H₆, TMS i., 35 °C): (2): τ(CH₃)₃P 8.92 ppm (d, 9H), J(HCP) 11.9 Hz; τ(CH₃)₂P 8.88 (d, 6H), J(HCP) 11.8; τCH₂ 9.22 (dd, 2H), J(HCP) 15.0; τCH₃Si 9.59 (d, 6H), J(HCSiCP) 0.8; τCH₃Si' 9.72 (s, 6H) τCH 10.40 (ddt^[9], 1H). – (3): τ(CH₃)₃P 8.90 (d, 9H), J(HCP) 11.9; τ(CH₃)₂P 8.74 (d, 6H), J(HCP) 11.75; τCH₂ 9.05 (d, 2H), J(HCP) 14.75; τ(CH₃)₂Si 9.81 (dd, 6H), J(HCSiCP) 0.4, J(HCSiCP') 0.3;

τ(CH₃)₂Si' 9.68 (dd, 6H), J(HCSiCP) 0.4, J(HCSiCP') 0.8; τ(CH₃)₃Si 9.71 (s, 9H).

³¹P-NMR (C₆H₆, 85proz. H₃PO₄, 35 °C): (2): δP + 1.525 ppm, δP' + 1.274, AB, J(PP') 6.4 Hz. – (3): δP + 2.39, δP' – 2.86, AX, J(PP') 3.8 (¹H-entkoppelt).

(1) reagiert mit (CH₃)₂SiCl₂ bei –78 °C unter Ringöffnung zu (4), Fp = 88–89 °C^[10]. Der Versuch eines erneuten Ringschlusses mit (CH₃)₃P=CH₂ 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 Phosphorylide. 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. Muir: 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] τCH 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(HCPCH) 1.25. Die zusätzlichen Kopplungen aus den CH₃-Gruppen und die P-P'-Wechselwirkung führen zu Signalverbreiterungen der äußeren Linien, die bei partieller H-Entkopplung verschwinden.

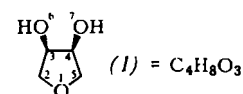
[10] ¹H-NMR: τCH₃P 9.33 (d, 18 H), J(HCP)12; τCH₃SiCl 9.85 (s, 12 H); τCH₃Si 10.13 (s, 6 H). ³¹P-NMR: δP – 3.16 (¹H-entkoppelt).

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^[*]

Die in vielerlei Hinsicht interessanten Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexe neutraler Moleküle wie makrocyclischer Polyäther^[1] und Antibiotica^[2] oder makro- und -tricyclischer Aminopolyäther (Kryptate)^[3] werden zur Zeit intensiv untersucht.

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



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

[*] 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)