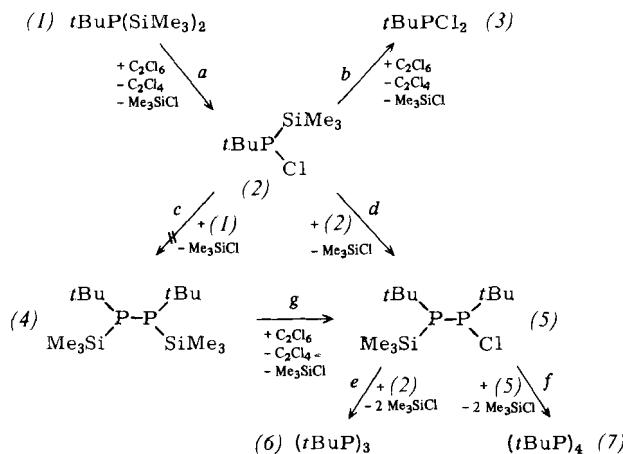


Um dennoch zu einem Synthesebaustein mit diesem Strukturmerkmal zu gelangen, haben wir *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphoran (1) mit der stöchiometrischen Menge Hexachlorethan^[2] umgesetzt. Das gewünschte Produkt (2) entsteht dabei in Lösung als instabile Zwischenverbindung nahezu quantitativ.



Erwartungsgemäß lässt sich mit C_2Cl_6 im Überschuss auch die zweite Silylfunktion gegen Chlor austauschen (Schritt b). Anders als im Falle des Phenyl-Derivats^[3] konnte eine intermolekulare Kondensation (Schritt c) von (2) und noch vorhandenem Edukt (1) unter den Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Die Bildung der P—P-Bindung in (4) wird hier durch die sterische Überfüllung der Komponenten (1) und (2) kinetisch unterdrückt.

(2) wird durch Elementaranalyse, Molekulargewicht (MS) sowie $^{31}\text{P}^{[1]\text{H}}$ -, $^{13}\text{C}^{[1]\text{H}}$ - und ^1H -NMR-Befunde^[4] eindeutig als *tert*-Butylchlor(trimethylsilyl)phosphoran charakterisiert.

Als zusätzlicher Strukturbeweis kann die Kondensation (Schritt d) gewertet werden. Schon bei Raumtemperatur reagiert (2) in Toluol unter Me_3SiCl -Abspaltung langsam zum ebenfalls neuen, unsymmetrischen Diphosphoran (5), das mit vorhandenem (2) zum Cyclotriphosphoran (6)^[5] oder alternativ mit sich selbst zum Cyclotetraphosphoran (7)^[6] cyclisiert (Schritt e bzw. f). Die Zersetzung von (2) zu seinen thermodynamisch stabilen Endprodukten (6) und (7) zeigt eine charakteristische Lösungsmittelabhängigkeit: Ein polares Medium beschleunigt die Cyclophosphoran-Bildung und bedingt gleichzeitig eine Tieffeldverschiebung des $^{31}\text{P}^{[1]\text{H}}$ -Signals von (2).

Das Diphosphoran (5) konnte als reaktive Zwischenstufe bisher noch nicht isoliert werden. Seine ^{31}P -spektroskopische Identifizierung in Lösung (signifikantes AB-Spektrum^[7]) wird durch eine zu Schritt a analoge unabhängige Synthese aus (4) und Hexachlorethan gestützt (Schritt g).

Zugleich P-silylierte und P-halogenierte Phosphane bieten sich als Edukte für die Gasphasenpyrolyse an, ein Verfahren, mit dem sich die hier diskutierte intermolekulare Kondensation möglicherweise verhindern ließe. So könnte (2) durch 1,1-Eliminierung ein Phosphandiyl^[8] und (5) durch 1,2-Eliminierung ein Phosphor-Analogon einer Azoverbindung bilden^[10].

Arbeitsvorschrift

Zu 21.8 g (93 mmol) (1)^[9] in 30 mL Toluol wird unter Eiskühlung und Röhren langsam eine Lösung von 22.0 g (93 mmol) C_2Cl_6 in Toluol getropft. Anschließend röhrt man 30 min bei Raumtemperatur. Die Toluol-Lösung ent-

hält (2) in praktisch quantitativer Ausbeute. Nach destillativer Reinigung verbleiben 3.7 g (20% Ausbeute) (2), $K_p = 28^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$, Vorlage -78°C (Halbwertszeit von flüssigem (2) bei 34°C : 13 min, $^{31}\text{P}^{[1]\text{H}}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt).

Eingegangen am 16. März 1981 [Z 867]

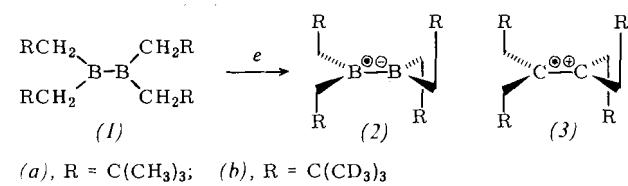
- [1] M. Baudler, A. Zarkadas, Chem. Ber. 104, 3519 (1971); M. Baudler, H. Hallab, A. Zarkadas, E. Tolls, ibid. 106, 3962 (1973); E. A. V. Ebsworth, C. Glidewell, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A 1969, 352.
- [2] R. Appel, K. Geisler, H.-F. Schöler, Chem. Ber. 110, 376 (1977).
- [3] H.-F. Schöler, Dissertation, Universität Bonn 1977.
- [4] (2): $^{31}\text{P}^{[1]\text{H}}$ -NMR (Toluol/ C_6D_6 , 32.2 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = 94.7$ [s]; $^{13}\text{C}^{[1]\text{H}}$ -NMR (C_6D_6 , 22.6 MHz, TMS int.): $\delta = -1.24$ [d], $^2J(\text{PSiC}) = 11.2$ Hz, SiCH_3 , 28.17 [d], $^2J(\text{PCC}) = 16.6$ Hz, CCH_3 , 33.8 [d], $J(\text{PC}) = 34$ Hz, PC ; ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz, TMS int.): $\delta = 0.2$ [d], $^3J(\text{PSiCH}) = 2.7$ Hz, SiCH_3 , 1.15 [d], $^3J(\text{PCCH}) = 13.5$ Hz, CCH_3 .
- [5] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietzsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B 31, 1305 (1976).
- [6] K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1320 (1966).
- [7] (5): $^{31}\text{P}^{[1]\text{H}}$ -NMR (Toluol/ C_6D_6 , 32.2 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = -47.2$ [d], $J(\text{PP}) = 358.5$ Hz, PSi , 145.1 [d, $J(\text{PP}) = 358.5$ Hz, PCl].
- [8] U. Schmidt, Angew. Chem. 87, 535 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 523 (1975).
- [9] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 42 (1978).
- [10] Erste stabile Verbindung dieses Typs: M. Yoshifumi, J. Shina, N. Inamoto, vorgetragen auf der Int. Conf. on Phosphorus Chem., Durham 1981.

Eine Bor-Bor-Einelektronen- π -Bindung^[**]

Von Hartmut Klusik und Armin Berndt^[†]

Professor Siegfried Hüning zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit der zentralen Einelektronen- π -Bindung des von Tetraneopentyldiboran(4) (1a) abgeleiteten Radikalions (2a) stellen wir die einfachste B—B- π -Bindung vor^[1-4].



(1a), das aus Tetramethoxydiboran(4) und Neopentyl-lithium erhältlich ist, lässt sich zu einem beständigen Radikal reduzieren. Das ESR-Spektrum des Radikals aus (1b), in dem alle 36 H-Atome der *tert*-Butylgruppen durch D-Atome ersetzt sind, zeigt Abbildung 1. Es lässt sich rekonstruieren mit Kopplungskonstanten von 3.80 und 4.65 G für je vier äquivalente Protonen und 0.8 G für zwei äquivalente ^{11}B -Atome^[5]. Die Zuordnung der großen Kopplungskonstanten zu den Methylenprotonen ist durch deren Ersatz durch D-Atome experimentell bewiesen. Das ESR-Spektrum des Radikals aus (1a) lässt wegen der zusätzlichen Aufspaltung durch die *tert*-Butylprotonen ($a^H = 0.13$ G) weder die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen noch die für den Strukturbeweis essentielle Aufspaltung durch zwei äquivalente Boratome erkennen.

[†] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. H. Klusik
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG unterstützt.

Die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen zeigt eine Vorzugskonformation der Neopentylgruppen an, in der die $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Bindung mit der Achse des p-Orbitals am benachbarten Boratom einen Torsionswinkel von ca. 2° bildet^[6]. Aus sterischen Gründen muß (2) daher in einer Konformation vorliegen, in der je zwei *tert*-Butylgruppen *trans*-ständiger Neopentylgruppen die beiden Boratome von oben und von unten abschirmen.

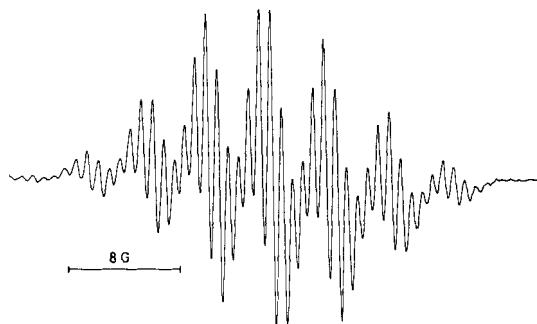


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikalaniions (2b) in Dimethoxyethan bei 30°C .

Diese Abschirmung, die das Formelbild nur unzureichend wiedergibt, dürfte ein Grund für die bemerkenswerte Beständigkeit des Radikals (2) sein, das sich ESR-spektroskopisch bequem bis $+140^\circ\text{C}$ ($t_{1/2} \approx 15$ min) untersuchen läßt. (1) zerfällt dagegen bereits bei $+20^\circ\text{C}$ ($t_{1/2} \approx 30$ min) in Trineopentylboran und bisher nicht identifizierte Produkte. Die Beständigkeit des reduzierten Diborans(4) erinnert an die Beständigkeit von Tetramethoxydiboran(4) und Tetra(dimethylamino)diboran(4), in denen der Elektronenmangel an den beiden Boratomen, der die große Reaktivität von Diboranen(4) hervorrufen muß, durch die Elektronenpaare an Sauerstoff und Stickstoff teilweise behoben wird. In (2) ist dieser Elektronenmangel durch das ungepaarte Elektron herabgesetzt.

Die Struktur (2) wird weiter gestützt durch die Eigenschaften des isoelektronischen Radikalkations (3a), das wir durch Oxidation von Tetraneopentylethen mit SbCl_5 in Dichlormethan herstellen konnten. Die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen in (3a) ($a^H = 9.87$ und 10.40 G für je 4 H) beweist eine (2) entsprechende Konformation, die die beachtliche Beständigkeit von (3a) ($t_{1/2} \approx 1$ h bei $+40^\circ\text{C}$) erklärt.

Die Kopplungskonstante der Methylenprotonen in (2) (ca. 4 G) ist erheblich kleiner als in (3a) (ca. 10 G). Dies ist in Einklang mit der Struktur eines Radikalaniions: Kopplungskonstanten von β -Protonen sind in Radikalanionen stets viel kleiner als in entsprechenden Radikalkationen^[7].

Erstaunlich klein ist die ^{11}B -Kopplungskonstante von 0.8 G^[8]. Aufspaltungen dieser Größe können bei mäßig aufgelösten ESR-Spektren aufgrund der Linienbreite unentdeckt bleiben. Versuche, beständige Tetraalkyldiborane(4) zu Radikalanionen zu reduzieren, wurden als Mißfolge interpretiert^[9], weil die ESR-Spektren keine Aufspaltung durch zwei Boratome erkennen ließen. Diese könnte nach den Befunden an (2) durchaus in der Linienbreite von 3.6 G verborgen sein. Die mit (2) vergleichbare Beständigkeit des bei der Reduktion von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dineopentyldiboran(4) beobachteten Radikals legt nahe, daß es sich um eine weitere Spezies mit B—B-Einelektronen- π -Bindung handelt.

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 869]

- [1] Bor-Bor- π -Bindungen liegen ebenfalls in zwei mit C_5H_5^- isoelektronischen $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5^-$ -Heterocyclen vor, die jedoch nur als zentrale Liganden von Tripeldecker-Sandwichkomplexen bekannt sind [2].
- [2] W. T. Robinson, R. N. Grimes, Inorg. Chem. 14, 3056 (1975), zit. Lit.
- [3] Die Struktur $[\text{Aryl}_3\text{B}-\text{B}\text{Aryl}_2]^-$, $\text{Aryl} = p\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$, mit B—B- π -Bindungsanteil schlugen Leffler et al. [4] für ein Radikal vor, das reversibel aus Aryl_3B^- und Na/K entsteht und ein $1:2:3:4:3:2:1$ -ESR-Multiplett mit 3.1 G-Intervallen zeigt. Gegen diese Struktur spricht insbesondere das Fehlen einer Aufspaltung durch die 8 α -Protonen, die etwa halb so groß sein sollte wie in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}^-$ ($a_o^H = 1.99$ G [4]).
- [4] J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 92, 6825 (1970).
- [5] Die Kombination $^{11}\text{B}-^{10}\text{B}$ kommt zu 65.9% vor. Die für die Kombination $^{11}\text{B}-^{10}\text{B}$ (30.6%) zu erwartende Aufspaltung mit $a^{11\text{B}} = 0.8$ und $a^{10\text{B}} = 0.27$ G ist bei einer experimentellen Linienbreite von 0.25 G nicht aufgelöst.
- [6] Berechnet mit $a^H = \text{B} \cdot \cos^2(60^\circ \pm \phi)$, ϕ = Torsionswinkel.
- [7] Übersicht: K. Scheffler, H. B. Siegmann: Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin 1970, S. 461ff.
- [8] Bei Gültigkeit der Karplus-Fraenkel-Beziehung $a^X = (Q_1^X - Q_2^X) \cdot \rho$ müssen die σ - π -Parameter Q_1^X und Q_2^X , die bei $\text{X} = \text{C}$ mit ca. 40 und 14 G stark verschieden sind, bei $\text{X} = \text{B}$ ähnlich groß ($Q_1^B - Q_2^B \approx 1.6$ G) sein.
- [9] K. Schlüter, A. Berndt, Angew. Chem. 92, 64 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 57 (1980).

Zur Struktur des helicalen N-Terminus im Alamethicin - α -Helix oder 3_{10} -Helix?^[**]

Von Thomas Butters, Peter Hütter, Günther Jung, Norbert Pauls, Heribert Schmitt, George M. Sheldrick und Werner Winter^[†]

Die Polypeptid-Antibiotika Alämethicin (2), Suzukacillin und Trichotoxin bilden in Lipid-Doppelschicht-Membranen spannungsabhängige, ionenleitende Poren mit diskreten Leitwerten^[1]. Das Studium dieser Modellsysteme könnte möglicherweise zu einem besseren Verständnis der Nervenreizleitung in biologischen Membranen beitragen, wenn die molekularen Strukturen der aus Oligomeren entstehenden Poren bekannt wären.

Durch CD- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde für die natürlichen Peptid-Antibiotika und für synthetische Analoga ein stark solvensabhängiger α -Helixgehalt von 20–40% gefunden^[2]. Neben einem nichthelicalen C-terminalen Segment aus 6 oder 7 Aminosäureresten ist ein N-Terminus aus 10–12 Aminosäureresten strukturelle Voraussetzung für Porenbildung und hämolytische Wirkung^[3]. Alternierende Sequenzen, z. B. $(\text{Aib}-\text{Ala})_n$ mit der stark den Konformationsspielraum einschränkenden α -Aminoiso-buttersäure, verleihen den Polypeptid-Antibiotika einen besonders in lipophiler Umgebung sehr stabilen α -Helix-Dipol.

In mehreren neueren Arbeiten wird die Vermutung geäußert, daß in Alamethicin auch eine 3_{10} -Helix vorliegen könnte^[4]. Beispielsweise hat die Röntgen-Strukturanalyse des N-terminalen Tetrapeptids von (2), Z-Aib-L-Pro-Aib-L-Ala-OMe, gezeigt, daß dieses kurze Peptid eine Windung einer 3_{10} -Helix bildet. Auch die Röntgen-Strukturdaten

[†] Doz. Dr. W. Winter [†], Dipl.-Chem. T. Butters, Dipl.-Chem. P. Hütter, Dipl.-Chem. N. Pauls
Prof. Dr. G. Jung [†], Dipl.-Chem. H. Schmitt
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Prof. Dr. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[+] Korrespondenzautoren.
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.