

aufgelöstes AA'BB'-Multiplett und ein Singulett; das Spektrum verändert sich zwischen -60°C und $+40^{\circ}\text{C}$ nicht. Das Gleiche gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum, das ebenfalls schon beschrieben ist^[1].



Mit Natrium als Reduktionsmittel ist die Situation völlig anders. Das ^1H -NMR-Spektrum der blauen Lösung von $^{12}\text{O}2\text{Na}^+$ ist stark temperaturabhängig: Bei $+40^{\circ}\text{C}$ sind überhaupt keine Signale zu sehen; bei $+20^{\circ}\text{C}$ treten sehr breite Absorptionen bei $\delta = 3.85$ (2,3,6,7-H), 2.90 (1,4,5,8-H) und 1.65 (9,10-H) auf. Bei langsamer Erniedrigung der Temperatur werden zwar die Signale wesentlich schärfer, doch ist die AA'BB'-Feinstruktur selbst bei -60°C noch nicht zu erkennen. Die Linienbreitenveränderungen sind reversibel, d. h. bei Temperaturerhöhung werden die Signale wieder breiter. Die Lösung von $^{12}\text{O}2\text{Na}^+$ ergibt bei Raumtemperatur kein ^{13}C -NMR-Spektrum, und selbst bei -30°C ist das Signal/Rausch-Verhältnis schlecht. Wird der gleiche Versuch in einem 95:5-Lösungsmittelgemisch aus THF und Dimethoxyethan (DME) durchgeführt, so sind bei 20°C schärfere ^1H -NMR-Signale zu sehen als bei der gleichen Temperatur in reinem THF. Die Feinstruktur der Signale bei $\delta = 3.9$ und 2.9 ist schon bei 0°C zu erkennen, und bei -30°C zeigt sich das gut aufgelöste AA'BB'-Multiplett neben einem scharfen Singulett bei $\delta = 1.64$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ähnelt bei dieser Temperatur dem von $^{12}\text{O}2\text{Li}^+$. Wie in reinem THF sind auch in THF/DME die Linienbreitenphänomene reversibel.

Wird mit Kalium in THF bei -80°C reduziert, so kann vom Dianion selbst bei -20°C kein ^1H -NMR-Spektrum registriert werden. Bei tieferen Temperaturen werden sehr breite Absorptionen bei $\delta = 3.8$, 2.9 und 1.6 erhalten.

Die Reduktion von Phenanthren 2 mit Natrium in THF ergibt ein Dianion, das jedoch zwischen -80°C und $+40^{\circ}\text{C}$ keine NMR-Signale zeigt. Durch Lithium-Reduktion wird hingegen eine Spezies erhalten, die im ^1H -NMR-Spektrum bei -30°C sehr breite Hochfeld-Absorptionen aufweist. Abkühlung auf -80°C führt zwar zu schärferen Linien, doch nicht zu einem hochaufgelösten Spektrum. In THF/DME (95:5) werden noch schärfere Linien erhalten; die chemischen Verschiebungen [$\delta = 0.5$ (1,8-H), 2.7 (2,7-H), 1.6 (3,6-H), 0.7 (4,5-H), -1.9 (9,10-H)] ähneln den schon früher beschriebenen^[3]. Die Linienbreitenphänomene sind in Abhängigkeit von der Temperatur reversibel.

Alle Beobachtungen hängen von Faktoren ab, die das Ionen-Solvatationsgleichgewicht beeinflussen^[4]. Stark solvatisierte Ionenpaare ergeben scharfe, gut aufgelöste NMR-Signale, Kontakt-Ionenpaare führen zu einer drastischen Linienverbreiterung. Von mehreren Interpretationsmöglichkeiten basiert die plausibelste auf theoretischen Überlegungen, nach denen in antiaromatischen Spezies der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO relativ gering ist. Wir nehmen an, daß sich die Dianionen von Anthracen und Phenanthren in einem Gleichgewicht zwischen thermisch angeregtem Triplett-Zustand und Singulett-Grundzustand befinden. Bei höheren Temperaturen ist der Triplett-Zustand stark besetzt, was zu vollständigem Verschwinden oder zu starker Verbreiterung der NMR-Signale führt. Mit der Temperaturerniedrigung geht eine Relaxation vom Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand einher, und es können NMR-Signale beobachtet werden. Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse von ESR-Messungen gestützt. Die ESR-Spektren fester

(-130°C) THF-Lösungen von $^{12}\text{O}2\text{Na}^+$ und $^{22}\text{O}2\text{Na}^+$ zeigen ein breites Signal mit Zentrum bei 3200 G sowie je ein scharfes Signal bei 1590 G bzw. 1595 G. Die Signale bei tiefem Feld werden dem Übergang $\Delta m_s = 2$ zugeordnet; dies ist für einen Triplett-Zustand höchst charakteristisch^[5]. Das Gleichgewicht zwischen Singulett- und Triplett-Zustand hängt nicht nur von der Temperatur, sondern, wie die Ergebnisse zeigen, auch von Faktoren wie Gegenion und Lösungsmittel ab.

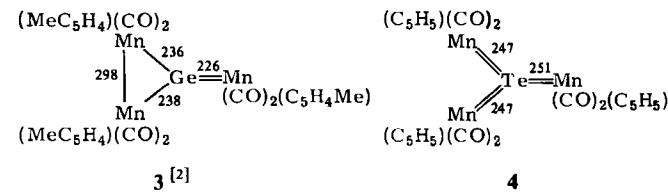
Eingegangen am 28. April,
in erweiterter Fassung am 15. November 1982 [Z 28]

- [1] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1357.
- [2] R. G. Lawler, C. V. Ristagno, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1976) 1534.
- [3] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1296.
- [4] O. H. O'Brien, C. R. Russel, A. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 633.
- [5] J. E. Wertz, J. R. Bolton: *ESR - Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York 1972, S. 223-246.

Tellur als Sechselektronendonator – Synthese und Struktur von $\mu_3\text{-TeMn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3$ ^{**}

Von Max Herberhold*, Dietmar Reiner und
Dietmar Neugebauer

Bei der Verbrückung koordinativ ungesättigter Übergangsmetall-Komplexfragmente durch substituentenfreie Hauptgruppenelemente können – unter Einbeziehung sämtlicher Valenzelektronen des Brückenatoms – formal Mehrfachbindungen gebildet werden. So werden für die nahezu lineare CrSCr-Brücke in $\text{S}[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ 1 zwei $\text{Cr}=\text{S}$ -Dreifachbindungen^[1], für die lineare MnGeMn-Brücke in $\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Me})]_2$ 2 zwei $\text{Mn}=\text{Ge}$ -Doppelbindungen^[2] formuliert; im nahezu planaren $\mu_3\text{-GeMn}_3$ -Gerüst des „homologen“ Komplexes 3 ist der Vierelektronendonator Germanium an einer $\text{Mn}=\text{Ge}$ -Doppelbindung und zwei $\text{Mn}-\text{Ge}$ -Einfachbindungen beteiligt^[2]. Wir berichten nun über den neuen Tellurkomplex 4, der nach Röntgen-Strukturanalyse ein fast ebenes $\mu_3\text{-TeMn}_3$ -Gerüst aufweist. Daher sollte das zentrale Te-Atom in 4 als Sechselektronendonator fungieren und drei sternförmig angeordnete $\text{Mn}=\text{Te}$ -Doppelbindungen zu den $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ -Fragmenten bilden, denen jeweils zwei Elektronen zur Vervollständigung der Edelgaskonfiguration fehlen.



Die Verbindung 4 entsteht bei Einwirkung von *in situ* aus $\text{Al}_2\text{Te}_3/\text{HCl}$ erzeugtem TeH_2 auf eine Lösung des THF-stabilisierten Komplexfragments $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. D. Reiner
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

C_5H_5]), das durch Photolyse von Tricarbonylcyclopentadienylmangan in Tetrahydrofuran (THF) erhältlich ist; als Nebenprodukt läßt sich weiterhin $Te_2[Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]_3$ isolieren (Ausbeuten 47% 4 und 0.8% 5). Unseres Wissens sind dies die ersten Komplexe eines Metalls der 7. Nebengruppe mit substituentenfreiem Tellur.

Die IR- und NMR-Spektren von 4 und 5 stimmen nahezu überein (Tabelle 2). Im Massenspektrum von 5 konnte das Signal des Molekülions nicht beobachtet werden.

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Komplexe 4 und 5.

	Te[Mn(CO) ₂ (C ₅ H ₅) ₂] 4	Te ₂ [Mn(CO) ₂ (C ₅ H ₅) ₃] 5
IR: $\nu(CO)$ [cm ⁻¹]	1998 m, 1992 m (sh), 1994 s, 1982 m (sh), 1935 vs,	
in Etherlösung	1940 s, 1928 vs, 1919 vs, 1901 s, 1886 m (sh)	
¹ H-NMR: $\delta(C_5H_5)$	1909 m, 1886 w	
in [D ₆]Aceton, 25 °C	5.23 (s)	5.23 (s)
¹³ C-NMR: $\delta(C_5H_5)$, $\delta(CO)$	87.8 (s), 232.0 (s)	
in [D ₆]Aceton, -80 °C		
MS: <i>m/z</i>	658 [M - Te] ⁺	
	612 [M - Mn(CO) ₂ (C ₅ H ₅) ₂] ⁺	

Die Kristallstrukturanalyse von 4 (Fig. 1) ergibt ein gleichschenkliges (in erster Näherung gleichseitiges) Dreieck der drei Manganatome. Das zentrale Telluratatom befindet sich nur 3.4(1) pm über dem Schwerpunkt der Mn₃-Ebene. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der [Mn(CO)₂(η⁵-C₅H₅)]-Reste zeigen keine Besonderheiten; Mangan-Mangan-Wechselwirkungen können ausgeschlossen werden.

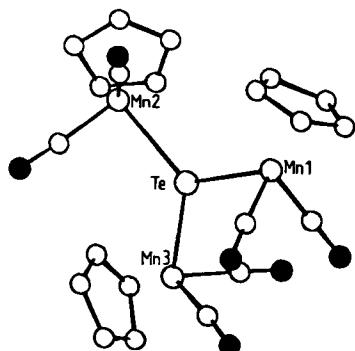


Fig. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall (schwarz, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4).

Obwohl keine Vergleichsdaten für MnTe-Bindungslängen vorliegen, erscheint die Annahme formaler Mn=Te-Doppelbindungen für das μ₃-TeMn₃-Gerüst des diamagnetischen Komplexes 4 nach der Edelgasregel plausibel. Die Summe der Einfachbindungs-Kovalenzradien^[3] von Tellur (137 pm) und Mangan (117 pm) ist größer als die gefundenen MnTe-Abstände (Mittelwert 248.5 pm).

Eingegangen am 6. August 1982 [Z 128]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 10-22

- [1] T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3543.
- [2] W. Gädé, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451.
- [3] Vgl. L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968/1976, S. 244-245; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY 1960.

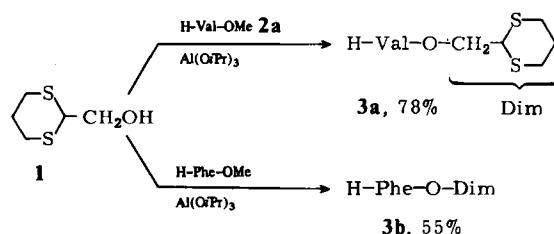
1,3-Dithian-2-yl-methylester als Zweistufen-Schutzgruppe für die Carboxyfunktion bei der Peptidsynthese**

Von Horst Kunz* und Herbert Waldmann

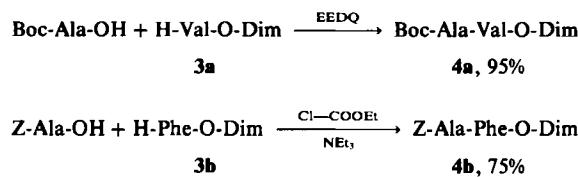
Zur Synthese empfindlicher Peptide, insbesondere der Glycopeptide, benötigt man Schutzgruppen, die unter sehr milden Bedingungen ablösbar sind^[1]. Wir haben nun das auf der Aminoseite erprobte Zweistufen-Schutzgruppenprinzip der 1,3-Dithian-2-yl-methoxycarbonyl-(Dmoc)-Gruppe^[2] in abgewandelter Form auf die Carboxyfunktion übertragen.

Zur Herstellung der Aminosäure-1,3-dithian-2-yl-methyl-(Dim)-ester 3 können die sauer katalysierte Verestierung oder die Chlorsulfit-Methode^[3] wegen der mangelnden Stabilität des Dithian-methanols 1 in Gegenwart starker Säuren nicht herangezogen werden.

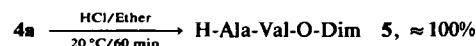
Dagegen ergibt die Umesterung der Aminosäure-methylester 2 mit 1 in Gegenwart von Aluminiumisopropoxid^[3] glatt die gewünschten Aminosäure-Dim-ester 3^[4].



Die als Hydrochloride ¹H-NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisierten Dim-Ester 3 können, da sie in Gegenwart nicht zu starker Säuren und Basen stabil sind, mit Z- und Boc-Aminosäuren nach dem Mischanhydrid-Verfahren bzw. in Gegenwart von Ethyl-2-ethoxy-1,2-dihydro-1-chinolincarboxylat (EEDQ)^[5] zu geschützten Dipeptid-Dim-estern 4 verknüpft werden.



Wie die Dmoc-Derivate^[2] sind auch die Dim-Ester gegen Trifluoressigsäure bzw. Chlorwasserstoff in Dichlormethan oder Ether bei Raumtemperatur stabil, so daß die Boc-Gruppe des Dipeptidesters 4a leicht und selektiv abgespalten werden kann.



Zur Freisetzung der Carboxyfunktion aus den gegen Triethylamin beständigen Dim-Esteren 4 wird die Dithiangruppe mit Wasserstoffperoxid/Ammonium-molybdat zur Sulfoxidsulfon- oder Disulfon-Form 6 oxidiert. 6 ist so baselabil, daß bereits bei pH = 8 und Raumtemperatur in einer E1cB-Reaktion vollständige C-terminale Deblockierung eintritt.

[*] Prof. Dr. H. Kunz, H. Waldmann

Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – H. W. dankt für ein Stipendium der Adolf-Todt-Stiftung.