

Schema 1. Synthese von Chlamydocin 8. *a*: $\text{Ph}_3\text{P}^\ominus-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{SiMe}_3\text{Br}^\ominus + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$, -70°C , 30 min \rightarrow RT, 10 h. *b*: Pyridiniumchlorochromat, CH_2Cl_2 , RT, 1 h. *c*: *N*-Benzylloxycarbonyl-2-(dimethoxyphosphinyl)glycinmethylester, KO-tBu , CH_2Cl_2 , -70°C , 30 min. *d*: $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dipamp})]^\ominus\text{BF}_4^\ominus/\text{H}_2$, EtOH , RT, 3 d, 3 bar [9]. *e*: Pd/H_2 , MeOH , RT, 1 d, 3 bar. *f*: Benzylloxycarbonylchlorid, *g*: 1-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-1-propen + Pyridin, CH_2Cl_2 , -20°C , 30 min, 40°C, 30 min. *h*: $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$, RT, Lauge über 5 h zugetropft; pH < 11. *i*: $\text{H-Aib-(S)-Phe-(R)-Pro-OCH}_3/\text{DCCD}$, Ethylacetat, -20°C -RT. *k*: $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$, RT, 5 h. *l*: $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}/\text{DCCD}/\text{Ethylacetat}$, -20°C -RT. *m*: H_2/Pd , Dioxan, 95°C , 5 h, Reaktion bei hoher Verdünnung. *n*: Oxalsäure/Dioxan/ H_2O , 80°C , 4 h. *o*: $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, RT, 4 h. *p*: DCCD/DMSO/Dichloressigsäure. - Bn: Benzyl; Cbz: Benzyloxycarbonyl.

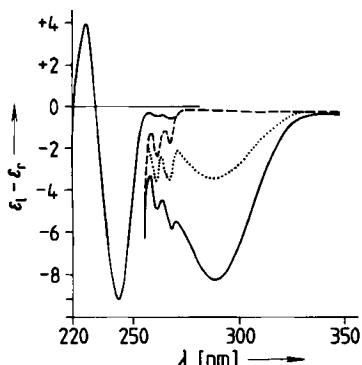
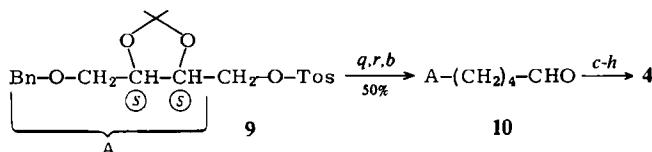


Abb. 1. CD-Spektren von Chlamydocin 8 und Epimerengemischen in Ethanol ($c = 3.9 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Es treten getrennte Absorptionsbereiche für den Peptidring (220–275 nm) und die Epoxyketogruppe auf (250–340 nm). (----): 50% 8 + 50% 9-*epi*-Chlamydocin (vollständige Racemisierung an C9) [3]; (....): 70% 8 + 30% 9-*epi*-Chlamydocin, erhalten durch Oxidation von 7 mit Pyridiniumchlorochromat; (—): natürliches und durch Oxidation von 7 mit DCCD/DMSO/Dichloressigsäure erhaltenes Chlamydocin 8. Die Kurven von $\lambda = 250$ –350 nm sind zehnfach höher als die von $\lambda = 220$ –270 nm gezeichnet.

Ein zweiter Weg zur (S)-Aminosäure 4 beginnt mit dem Weinsäuredederivat 9^[5] und dem leicht zugänglichen 4-Tri-methylsiloxybutylcuprat^[11]. Das Kupplungsprodukt wurde zum Aldehyd 10 oxidiert, der sich analog 2 zu 4 umsetzen ließ (Schema 2).



Schema 2. Alternative Synthese des Aldehyds 4. *q*: $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4]_2\text{LiCu}$, Diethylether, -70°C -RT. *r*: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Aceton, RT, 10 min. - Abkürzungen siehe Schema 1.

Eingegangen am 24. November 1983 [Z 632]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. Closse, R. Huguenin, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 533.
- [2] Röntgen-Strukturanalyse, Konformation in Lösung, biologische Eigenschaften und Syntheseversuche siehe Literaturzitate in [3].
- [3] U. Schmidt, T. Beuttler, A. Lieberknecht, H. Griesser, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3573.
- [4] Hergestellt durch Oxidation des entsprechenden Alkohols [5] mit DCCD/DMSO/Dichloressigsäure oder über eine Sharpless-Oxidation [6].
- [5] E. Hungerbühler, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 687.
- [6] T. Katsuki, A. W. M. Lee, P. Ma, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, D. Tuddenham, F. J. Walker, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1373.
- [7] Hergestellt aus Triphenylphosphoniumbromid und Tetrahydrofuran in Acetonitril (90–100°C, 12 h), Eindampfen und Silylieren des Rückstandes mit Hexamethyldisilazan.
- [8] U. Schmidt, A. Lieberknecht, U. Schanbacher, T. Beuttler, J. Wild, *Angew. Chem.* 94 (1982) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 776.
- [9] $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dipamp})]^\ominus\text{BF}_4^\ominus$, cod = 1,5-Cyclooctadien, dipamp = *P,P*'-Ethylenbis(o-methoxyphenyl)phosphoran; B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weintraub, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5946.
- [10] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, J. Talbiersky, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3261.
- [11] Hergestellt aus 1-Iod-4-trimethylsiloxybutan [12] und *t*BuLi in Diethylether, gefolgt von Cupratbildung mit CuI in Diethylether.
- [12] U. Krüger, *Chem. Ber.* 95 (1962) 174.

Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan, ein gespanntes Molekül mit ungewöhnlich langen Si-Si- und Si-C-Bindungen**

Von *Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbruch**, *Karl Peters* und *Hans Georg von Schnering**

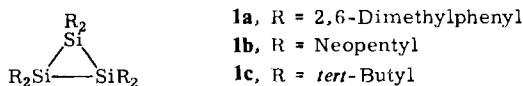
Kürzlich wurden die Verbindungen **1a**^[1] und **1b**^[2] als die ersten Beispiele der lange gesuchten Cyclotrisilane

* Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. A. Schäfer
Fachbereich Chemie der Universität
Ammerländer Heerstraße 67–99, D-2900 Oldenburg

Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

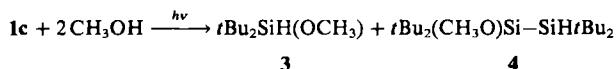
** Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. L. Thom, Z. *Naturforsch. B* 38 (1983) 1695.

$(R_2Si)_3$ in geringer Ausbeute erhalten und auch durch eine Röntgen-Strukturanalyse an **1a** charakterisiert^[11].



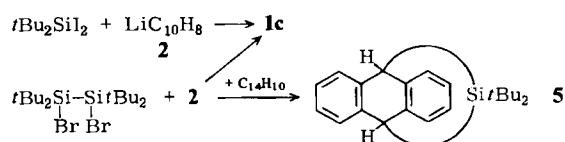
Wir berichten im folgenden über Synthese, Eigen-
schaften und Struktur von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan 1c,
das erstaunlich leicht zugänglich ist und sich auch in sei-
nen Eigenschaften sowie der Struktur von **1a** und **1b** be-
merkenswert unterscheidet. Die gegen Luft und selbst
beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt bei 180°C stabile
Verbindung **1c** entsteht bei der Dehalogenierung von Di-*tert*-butyldiiodsilan mit Lithium-dihydronaphthylid **2** und
lässt sich durch Säulenchromatographie^[31] als farblose pris-
matische Kristalle isolieren.

Die hohe Symmetrie von **1c** in Lösung kommt in der Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zum Ausdruck, das anders als bei **1a** und **1b** bis -70°C keinerlei Aufspaltung des Singulets für die Methylprotonen zeigt. Bestrahlung von **1c** in Methanol ergibt äquimolare Mengen Di-*tert*-butylmethoxysilan **3** und 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyl-1-methoxydisilan **4**, was auf Di-*tert*-butylsilan-diyil und Tetra-*tert*-butyldisilen^[4] als Primärprodukte der Photolyse hinweist.



Einen zusätzlichen Hinweis auf die intermediäre Bildung des Silandiyls gibt die photochemische Umsetzung von **1c** mit Triethylsilan, wobei das Insertionsprodukt 1,1-Di-*tert*-butyl-2,2,2-triethyldisilan isoliert werden kann.

Als Zugang zu **1c** eignet sich auch die Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldisilan mit **2**, bei der sich die Silandiyyl-Zwischenstufe mit Anthracen als Additionsprodukt **5** abfangen lässt^[5].



Die Röntgen-Strukturanalyse an 1c offenbarte unerwartete Einzelheiten des Moleküls (Abb. 1): Es hat die volle Symmetrie 32 (D_3) mit Si–Si-Abständen von 251.1(3) pm im Dreiring – die bisher größten in Molekülen gefundenen Si–Si-Abstände – und den ebenfalls sehr großen Si–C-Abständen von 197.0(5) pm zu den *tert*-Butylgruppen. Diese Abstände übertreffen die in 1a beobachteten um 10 bzw. 6 pm und entsprechen im Vergleich mit den üblichen Längen von Einfachbindungen (Si–Si 235 pm, Si–C 188 pm) einer Pauling-Bindungsordnung PBO = 0.60 bzw. 0.75. Der Si–Si-Abstand wäre also einem C–C-Abstand von 170 pm äquivalent! Die peripheren C–C-Bindungen sind dagegen mit 153.8 pm normal und zeigen keinerlei Ausgleich für den Verlust an Bindungsstärke im zentralen

Dreiring. Das Molekül ist demnach ganz ungewöhnlich stark gespannt und energiereich. Die Spannung zeigt sich auch in den Bindungswinkeln (Abb. 1), z. B. Si—C—C (112.1°) > C—C—C (106.7°) oder C—Si—C (105.7°).

Seine leichte Bildung verdankt **1c** sicherlich der Kristallisation von **L1**, aber auch dem für direkt benachbarte große Substituenten sterisch günstigen Trisilacyclopropan-

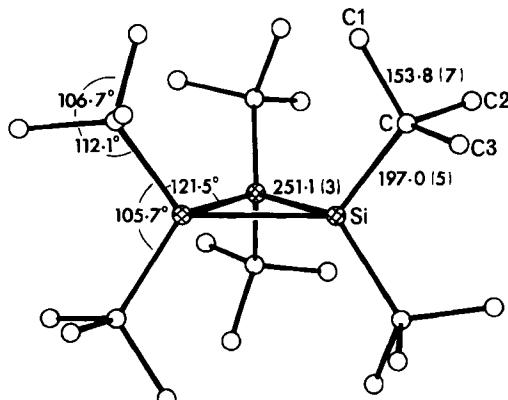


Abb. 1. Struktur des Cyclotrisilans 1c mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [6]. Die Verbindung kristallisiert rhomboedrisch, Raumgruppe R $\bar{3}$ c (Nr. 167), mit $a_c = 1745.7(5)$ pm, $\alpha_c = 33.03(3)^\circ$ bzw. $\alpha_b = 992.4(2)$, $c_s = 4947.0(10)$ pm und $Z = 2$ bzw. 6 (Mok₆-Strahlung, Vierkreisdiffraktometer, 722 hkl mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.067$; kein Atom zeigt anomale Abweichungen vom isotropen Verhalten; H-Atome sind eingesetzt).

system. Einmal gebildet, wird das Molekül durch seine Substituenten hervorragend abgeschirmt. Die Substituenten umhüllen das zentrale Si₃-System mit optimaler Raumfüllung und erzeugen dabei durch die gegenseitige sterische Anpassung die Chiralität und Starrheit (Abb. 1). Im Kristall kommen beide Enantiomere vor. Die Moleküle bilden eine kubisch dichte Kugelpackung 2facher Periode mit sich abwechselnden Schichten der beiden Enantiomere.

Eingegangen am 28. November 1983,
in veränderter Fassung am 30. Januar 1984 [Z 636]

- [1] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150.
 - [2] H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 781.
 - [3] Arbeitsvorschrift: Zur Lösung von 8.5 g (21.5 mmol) Di-*tert*-butyldiodsilan in 70 mL Tetrahydrofuran (THF) wird bei -78°C eine Lösung von 50 mmol **2** in 70 mL THF getropft und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abdestillieren von THF wird der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen, LiI abfiltriert und Naphthalin im Vakuum absublimiert. Säulenchromatographie des Rohprodukts an Kieselgel 60 mit Petrolether 40/60 ergibt 2.2 g (72%) **1c**, $F_p = 182^\circ\text{C}$ (Zers.), als farblose Prismen. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.40$ (s). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.04$ (C_q), 34.57 (C_p). MS (EI): m/z 426 (20%, M^+). UV: $\lambda_{max} = 215$, 240, 340, 390 nm.
 - [4] 3: $K_p = 60-65^\circ\text{C}/50 \text{ mbar}$. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ (s, 18 H), 3.65 (s, 3 H), 3.98 (s, 1 H). 4: vgl. S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* **2** (1983) 1464.
 - [5] 5: $F_p = 195-201^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.65$ (s, 18 H), 3.80 (s, 2 H), 7.1 (m, 8 H). MS (EI): m/z 320 (11%, M^+), 263 (21, $M^+ - 57$), 207 (22, $M^+ - 113$), 178 (100, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$), 142 (45, $t\text{Bu}_2\text{Si}^+$).
 - [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50626, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.