

Schema 1. Synthese von Chlamydocin **8**. *a*: $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{SiMe}_3\text{Br}^{\ominus} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$, -70°C , 30 min \rightarrow RT, 10 h. *b*: Pyridiniumchlorochromat, CH_2Cl_2 , RT, 1 h. *c*: *N*-Benzyloxycarbonyl-2-(dimethoxyphosphinyl)glycinmethylester, KO^tBu , CH_2Cl_2 , -70°C , 30 min. *d*: $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dipamp})]\text{BF}_4^{\ominus}/\text{H}_2$, EtOH, RT, 3 d, 3 bar [9]. *e*: Pd/H_2 , MeOH, RT, 1 d, 3 bar. *f*: Benzyloxycarbonylchlorid, *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*: *H*-Aib-(*S*)-Phe-(*R*)-Pro-OCH₃/DCCD, Ethylacetat, $-20^\circ\text{C} \rightarrow$ RT. *k*: $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$, RT, 5 h. *l*: $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}/\text{DCCD}/\text{Ethylacetat}$, $-20^\circ\text{C} \rightarrow$ 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.

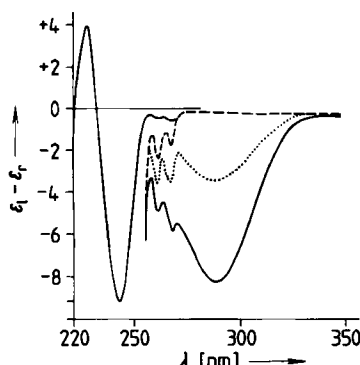
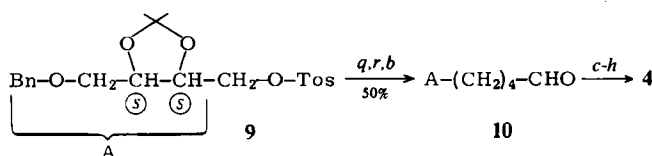


Abb. 1. CD-Spektren von Chlamydocin **8** und Epimerengemischen in Ethanol ($c = 3.9 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Es treten getrennte Absorptionsbereiche für den Peptidring (220–275 nm) und die Epoxyketo-Gruppe auf (250–340 nm). (—): 50% **8** + 50% 9-*epi*-Chlamydocin (vollständige Racemisierung an C⁹) [3]; (....): 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 Weinsäurederivat **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*: $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{LiCu}]$, Diethylether, $-70^\circ\text{C} \rightarrow$ RT. *r*: $n\text{-Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{F}^{\ominus}$, 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 Synthesversuche siehe Literaturzitate in [3].
- [3] U. Schmidt, T. Beutler, 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. Beutler, J. Wild, *Angew. Chem.* **94** (1982) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 776.
- [9] $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dipamp})]\text{BF}_4^{\ominus}$, cod = 1,5-Cyclooctadien, dipamp = *P,P'*-Ethylenbis[o-methoxyphenyl(phenyl)phosphan]: B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff, *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 $t\text{BuLi}$ in Diethylether, gefolgt von Cupratbildung mit CuI in Diethylether.
- [12] U. Krücker, *Chem. Ber.* **95** (1962) 174.

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

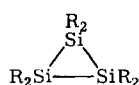
Von Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbruch*,
Karl Peters und Hans Georg von Schnering*

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.

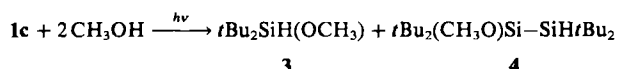
(R₂Si)₃ in geringer Ausbeute erhalten und auch durch eine Röntgen-Strukturanalyse an **1a** charakterisiert^[1].



- 1a**, R = 2,6-Dimethylphenyl
1b, R = Neopentyl
1c, R = *tert*-Butyl

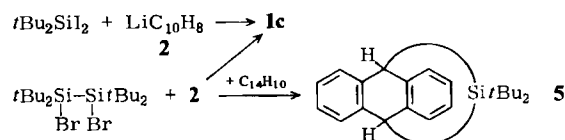
Wir berichten im folgenden über Synthese, Eigenschaften und Struktur von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **1c**, das erstaunlich leicht zugänglich ist und sich auch in seinen Eigenschaften sowie der Struktur von **1a** und **1b** bemerkenswert unterscheidet. Die gegen Luft und selbst beim Erhitzen bis 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^[3] als farblose prismatische Kristalle isolieren.

Die hohe Symmetrie von **1c** in Lösung kommt in der Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums zum Ausdruck, das anders als bei **1a** und **1b** bis -70°C keinerlei Aufspaltung des Singulett 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*-butylsilandiyl 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 Silandiyl-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 (D₃) 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 LiI, aber auch dem für direkt benachbarte große Substituenten sterisch günstigen Trisilacyclopropan-

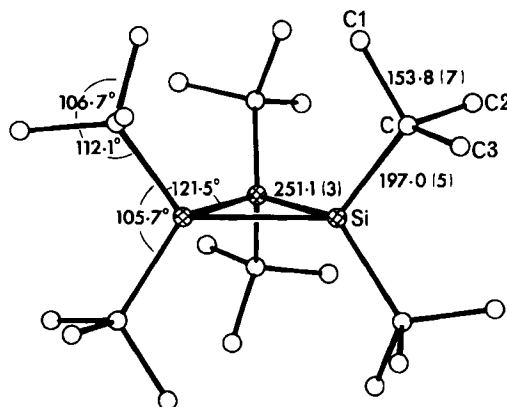


Abb. 1. Struktur des Cyclotrisilans **1c** mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln [°]. Die Verbindung kristallisiert rhomboedrisch, Raumgruppe R3c (Nr. 167), mit $a_r = 1745.7(5)$ pm, $\alpha = 33.03(3)^\circ$ bzw. $a_h = 992.4(2)$, $c_h = 4947.0(10)$ pm und $Z = 2$ bzw. 6 (MoK α -Strahlung, Vierkreisdiffraktometer, 722 hkl mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.067$; kein Atom zeigt anomale Abweichungen vom isotropen Verhalten; H-Atome isotrop eingesetzt).

system. Einmal gebildet, wird das Molekül durch seine Substituenten hervorragend abgeschirmt. Die Substituenten umhüllen das zentrale Si₃-System mit optimaler Raumerfüllung 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*-butyldiiodsilan 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 Petroether 40/60 aufgenommen, LiI abfiltriert und Naphthalin im Vakuum absublimiert. Säulenchromatographie des Rohprodukts an Kieselgel 60 mit Petroether 40/60 ergibt 2.2 g (72%) **1c**, Fp = 182°C (Zers.), als farblose Prismen. ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.40$ (s), ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 31.04$ (C_q), 34.57 (C_p). MS (EI): m/z 426 (20%, M⁺). UV: $\lambda_{\text{max}} = 215, 240, 340, 390$ nm.
- [4] **3**: Kp = 60–65°C/50 mbar. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.06$ (s, 18H), 3.65 (s, 3H), 3.98 (s, 1H). **4**: vgl. S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* **2** (1983) 1464.
- [5] **5**: Fp = 195–201°C. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.65$ (s, 18H), 3.80 (s, 2H), 7.1 (m, 8H). MS (EI): m/z 320 (11%, M⁺), 263 (21, M⁺ - 57), 207 (22, M⁺ - 113), 178 (100, C₁₄H₁₀), 142 (45, *t*Bu₂Si⁺).
- [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.