

- [1] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 98 (1986) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 477; H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H. G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 847; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 814.

[2] *Arbeitsvorschrift* für 3: 1.7 g (10 mmol) 1 in 20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden zu einer Lösung von 4.3 g (10 mmol) 2, hergestellt durch Oxidation [3] von  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$  [4] mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , unter  $\text{N}_2$ , in 100 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  getropft. Nach 24 h Röhren wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, mit wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  versetzt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisieren große ziegelrote Rhomben von 3.  $\text{Fp} = 206^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 3.1 g (80%). IR:  $\tilde{\nu} = 1580\text{ w, } 1430\text{ s, } 1248\text{ m, } 1187\text{ vs, } 1157\text{ m, } 1110\text{ vs, } 1065\text{ sh, } 1022\text{ m, } 995\text{ m, } 901\text{ vs, } 845\text{ sh, } 836\text{ vs, } 748\text{ m, } 726\text{ s, } 704\text{ sh, } 680\text{ s, } 662\text{ sh, } 533\text{ s cm}^{-1}$ .

[3] M. Witt, unveröffentlicht; in Analogie zu  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiPh}_3)\text{NHSiPh}_3$  (K. L. Paciorek, R. H. Kratzer, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2426). 2 wurde erstmals von W. Wolfberger und H. Hager beschrieben (Z. Anorg. Allg. Chem. 425 (1976) 169).

[4] H. Nöth, G. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349 (1967) 225.

[5] Kristallstrukturanalyse von 3: Raumgruppe *Pbca*,  $a = 1162.0(1)$ ,  $b = 1690.4(1)$ ,  $c = 2111.3(8)$  pm,  $V = 3.9507\text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.7\text{ mm}^{-1}$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ); 4069 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur, 2499 beobachtete Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und -verfeinerung verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome (teilweise durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert,  $R = 0.067$  ( $R_w = 0.073$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52826, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1207.

[7] Übersicht über Bindungsverhältnisse und -ordnungen von Übergangsmetall-Stickstoff-Verbindungen: K. Dehncke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 413.

[8] H. R. Allcock: *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York 1972.

[9] H. McD. McGeachin, F. R. Tromans, *J. Chem. Soc.* 1961, 4777.

[10]  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 24.0$  ( $\Delta_{1/2} \approx 30$  Hz);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -12.6$  ( $\Delta_{1/2} \approx 1000$  Hz);  $^{31}\text{V}$ -NMR:  $\delta = -394.7$  ( $\Delta_{1/2} \approx 500$  Hz). Das Locksignal ist scharf. Nach ESR-Untersuchungen (Dr. D. Marsh, Göttingen) liegen im festen Zustand keine ungepaarten Elektronen vor.

[11] E. Schweda, K. D. Scherfse, K. Dehncke, Z. Anorg. Allg. Chem. 528 (1985) 117.

[12] Über die Synthese und Charakterisierung von 4 wird an anderer Stelle berichtet.

## Ein- und zweikernige Nickel(0)-Komplexe von Butadiin\*\*

Von Werner Bonrath, Klaus R. Pörschke\*,  
Günther Wilke, Klaus Angermund und Carl Krüger  
Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

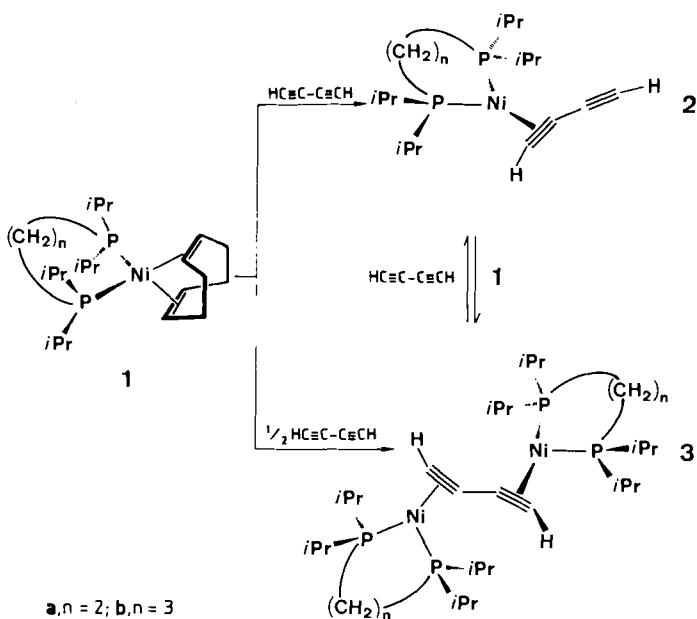
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Nickel(0)-Komplexe mit Ethin und 1-Alkinen<sup>[1, 2]</sup> als Liganden interessierte, ob auch Butadiin an Nickel(0) komplexgebunden werden kann. Koordinationsverbindungen aus Butadiin und Übergangsmetallen wurden bislang nicht näher beschrieben<sup>[3]</sup>. Butadiin, das in großen Mengen als Nebenprodukt der technischen Acetylen-Herstellung im Lichtbogen anfällt, polymerisiert äußerst leicht und neigt zu Explosion in Gegenwart von Luftsauerstoff. Es ist deshalb bisher kaum verwertbar. Die in diesem Beitrag beschriebenen komplexchemischen Untersuchungen liefern möglicherweise eine Grundlage für katalytische Umwandlungen von Butadiin.

[\* Dr. K. R. Pörschke, Dipl.-Chem. W. Bonrath, Prof. Dr. G. Wilke,  
Dr. K. Angermann [\*], Prof. Dr. C. Krüger [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 101353, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

## [ ' ] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Wir danken Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die NMR-Spektren sowie Dr. K. Seevogel für die IR-Spektren.

Komplexe vom Typ  $[L_2M(\text{cod})]$  ( $M = \text{Ni, Pd, Pt}$ ;  $L = \text{PR}_3$  oder  $L_2 = R_2P(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$  ( $n = 2, 3$ ), bpy; cod = 1,5-Cyclo-octadien) reagieren mit Butadiin unter Freisetzung von cod zu ein- oder mehrkernigen Verbindungen  $[(L_2M)_m(\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})]$ ,  $m = 1, 2^{[4]}$ . So führen die Umsetzungen von **1a** und **1b**<sup>[4]</sup>, die aus  $[\text{Ni}(\text{cod})_3]^{[5]}$  und  $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}-i\text{Pr}_2$  bzw.  $i\text{Pr}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{P}-i\text{Pr}_2$  entstehen, mit einem oder einem halben Äquivalent Butadiin in Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  zu intensiv roten Reaktionslösungen, aus denen sich langsam die Einkernkomplexe **2a** (feine gelbe Nadeln) bzw. **2b** (lange gelbe Nadeln) oder die Zweikernkomplexe **3a** (lange gelbe Nadeln) bzw. **3b** (dunkelgelbe Nadeln)<sup>[4]</sup> in über 90% Ausbeute abscheiden. Die Komplexe **2** werden durch Umsetzung mit den cod-Komplexen **1** in die Zweikernkomplexe **3** überführt, die wiederum durch Zugabe von Butadiin in die Einkernkomplexe **2** umgewandelt werden können.



Die Verbindungen **1–3** sind kristallin, bei Raumtemperatur unter Schutzgas beständig und in Pentan gut löslich. Ihre spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  werden alle Liganden vom Nickel(0)-Zentrum verdrängt; von dem dabei aus **2** und **3** freigesetzten Butadiin lassen sich gaschromatographisch bis zu 85% der theoretisch zu erwartenden Menge nachweisen. Bei der Reaktion von **3b** mit vier Äquivalenten CO (Pentan, 20°C) polymerisiert das vom Nickel-Zentrum verdrängte Butadiin, und es entstehen zwei Äquivalente  $[\text{iPr}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{P}(\text{iPr}_2)\text{Ni}(\text{CO})_2]$  ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 36.3$ ). Bisher ist es nicht gelungen, das in **2** und **3** gebundene Butadiin mit freiem Butadiin, Ethin, Butadien oder  $\text{CO}_2$  zu verknüpfen; Reaktionen mit Tetrafluorethen werden derzeit untersucht.

In den Massenspektren von **1-3** werden die Peaks der Molekülionen aufgefunden; die einkernigen Komplexe **2** fragmentieren unter Abspaltung des Butadiin-Liganden. In den IR-Spektren von **2** beobachtet man zwei intensive Banden bei ca. 2060 und ca. 1670  $\text{cm}^{-1}$ , die den  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen der freien bzw. der koordinierten Dreifachbindung zuzuordnen sind. In den Spektren von **3** mit einem verbrückenden Butadiin-Liganden treten zwei Banden bei ca. 1760 und ca. 1600  $\text{cm}^{-1}$  auf, die auf koordinierte Dreifachbindungen zurückzuführen sind. Im Ra-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1a**, **2a**, **2b** und **3a** (MS: 70 eV; IR: KBr;  $^1\text{H-NMR}$ : 200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , relativ zu TMS;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , relativ zu TMS;  $^{31}\text{P-NMR}$ : 32.4 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , relativ zu 85proz. wäßriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

<b>1a:</b> MS (100°C): $m/z$ 428 ( $M^+$ , 30% rel. Int.), 320 ( $[\text{M}-\text{cod}]^+$ , 100); IR: $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]=3027 (=C-H), 1491 (C=C, cod kompl.); $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ =4.11 (m, 4 H; =CH), 2.35 (m, 4 H; $\text{CH}_2$ ), 2.1 (m, 4 H; $\text{CH}_2$ ), 2.11 (m, 4 H; PCH), 1.39 (m, 4 H; PCH <sub>2</sub> ), 1.07 (m, 12 H; $\text{CH}_3$ ), 1.04 (m, 12 H; $\text{CH}_3$ ); $^{31}\text{P-NMR}$ : $\delta$ =69.9
<b>2a:</b> MS (60°C): $m/z$ 370 ( $M^+$ , 35% rel. Int.), 320 ( $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_2]^+$ , 80); IR (-30°C): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]=3307 (=C-H frei), 3057 (=C-H kompl.), 2068 (C≡C frei), 1669 (C≡C kompl.); $^1\text{H-NMR}$ (-30°C): $\delta$ =7.44 (m, 1 H, $J(\text{PH})$ =15.0, $J(\text{P}'\text{H})$ =23.0 Hz; =CH kompl.), 4.43 (m, 1 H, $J(\text{PH})$ =2.8; =CH frei), 2.16 („Oktett“, 2 H; PCH), 2.06 („Oktett“, 2 H; P'CH), 1.64 (m, 4 H; PCH <sub>2</sub> ), 1.18, 1.13, 1.06, 1.03 (jeweils: m, 6 H; $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (-30°C): $\delta$ =129.5 (m, 1 C, $J(\text{CH})$ =200.4, $J(\text{PC})$ =6.1, $J(\text{P}'\text{C})$ =49.3 Hz; =CH kompl.), 122.1 (m, 1 C, $J(\text{CH})$ =11.2, $J(\text{CH})$ =5.1, $J(\text{PC})$ =44.8, $J(\text{P}'\text{C})$ =5.1 Hz; =C- kompl.), 90.4 (m, 1 C, $J(\text{CH})$ =248, $J(\text{PC})$ =5.6 Hz; =CH frei), 81.4 (m, 1 C, $J(\text{CH})$ =50.4, $J(\text{PC})$ =4.6, $J(\text{P}'\text{C})$ =14.2 Hz; =C- frei), 25.8 (m, 2 C; PCH), 25.8 (d, 2 C; P'CH), 22.3 (m, 1 C; PCH <sub>2</sub> ), 22.05 (m, 1 C; P'CH <sub>2</sub> ), 20.0, 19.9, 19.15, 19.1 (jeweils: m, 2 C; $\text{CH}_3$ ); $^{31}\text{P-NMR}$ (38°C): $\delta$ =82.2, 79.6 (d, $J(\text{PP})$ =40.6 Hz)
<b>2b:</b> MS (70°C): $m/z$ 384 ( $M^+$ , 10% rel. Int.), 334 ( $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_2]^+$ , 25), 233 ( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P-}i\text{Pr}_2$ , 90), 50 ( $\text{C}_4\text{H}_2^+$ , 100); IR: $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]=3305 (=C-H frei), 3057 (=C-H kompl.), 2064 (C≡C frei), 1665 (C≡C kompl.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, -40°C): $\delta$ =7.24 (m, 1 H, $J(\text{PH})$ =13.8, $J(\text{P}'\text{H})$ =23.0 Hz; =CH kompl.), 4.50 (d, 1 H, $J(\text{HH})$ =0.8 Hz; =CH frei), 2.14 („Oktett“, 2 H; PCH), 1.94 („Oktett“, 2 H; P'CH), 1.92 (m, 2 H; $\text{CH}_2$ ), 1.46 (m, 4 H; PCH <sub>2</sub> ), 1.19, 1.12, 1.08, 1.06 (jeweils: m, 6 H; $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (-30°C): $\delta$ =129.2 (m, 1 C, $J(\text{CH})$ =201, $J(\text{PC})$ =8.6, $J(\text{P}'\text{C})$ =45.1 Hz; =CH kompl.), 120.8 (m, 1 C, $J(\text{PC})$ =35.4, $J(\text{P}'\text{C})$ =7.0 Hz; =C- kompl.), 91.1 (m, 1 C, $J(\text{CH})$ =249, $J(\text{PC})$ =5.1 Hz; =CH frei), 81.1 (m, 1 C, $J(\text{PC})$ =13.1, $J(\text{P}'\text{C})$ =4.4 Hz; =C- frei), 27.3 (m, 2 C; PCH), 26.8 (m, 2 C; P'CH), 24.1 (m, 1 C; $\text{CH}_2$ ), 20.0 (m, 1 C; PCH <sub>2</sub> ), 19.7 (m, 1 C; P'CH <sub>2</sub> ), 20.0, 19.6, 18.7, 18.7 (jeweils: m, 2 C; $\text{CH}_3$ ); $^{31}\text{P-NMR}$ (-30°C): $\delta$ =38.9, 35.7 (d, $J(\text{PP})$ =3.1 Hz)
<b>3a:</b> MS (130°C): $m/z$ 690 ( $M^+$ , 30% rel. Int.), 320 ( $(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P-}i\text{Pr}_2)\text{Ni}^+$ , 20); IR: $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]=3085 (=C-H), 1757, 1601 (C≡C); $^1\text{H-NMR}$ (38°C): $\delta$ =6.85 (m, 2 H; =CH), 2.05 („Oktett“, 4 H; PCH), 2.01 („Oktett“, 4 H; P'CH), 1.57 (m, 4 H; PCH <sub>2</sub> ), 1.50 (m, 4 H; P'CH <sub>2</sub> ), 1.16, 1.12, 1.05, 1.04 (jeweils: m, 12 H; $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (38°C): $\delta$ =132.1 (m, 2 C; =C≡), 116.3 (m, 2 C, $J(\text{CH})$ =202 Hz; =CH), 26.12 (m, 4 C; PCH), 26.07 (m, 4 C; P'CH), 23.0 (m, 2 C; PCH <sub>2</sub> ), 22.95 (m, 2 C; P'CH <sub>2</sub> ), 20.6, 20.15, 19.5, 19.5 (jeweils: m, 4 C; $\text{CH}_3$ ); $^{31}\text{P-NMR}$ (38°C): $\delta$ =80.3, 75.9 (AA'BB', $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ =51.4, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{A})$ =7.8, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ =0, $J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{B})$ =0.3 Hz)

man-Spektrum von **3a** wird die C≡C-Schwingung bei 1760  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2** sind die Signale der H- bzw. C-Atome der komplexierten Dreifachbindung (**2b**:  $\delta_{\text{H}1}$ =7.24,  $\delta_{\text{C}1}$ =129.2,  $J_{\text{CH}}$ =201 Hz;  $\delta_{\text{C}2}$ =120.8) gegenüber denen der freien ( $\delta_{\text{H}14}$ =4.50,  $\delta_{\text{C}4}$ =91.1,  $J_{\text{CH}}$ =249 Hz;  $\delta_{\text{C}3}$ =81.1) stark tieffeldverschoben. In den

Zweikernkomplexen **3** sind die Protonen und endständigen C-Atome des Butadien-Liganden weniger stark und die mittleren C-Atome stärker entschirmt als in **2** (**3a**:  $\delta_{\text{H}12}$ =6.85,  $\delta_{\text{C}2}$ =116.3,  $J_{\text{CH}}$ =202 Hz;  $\delta_{\text{C}1}$ =132.1). Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{CH}}$  entsprechen den für Bis(phosphoran)(ethin)-nickel(0)-Komplexe gefundenen Werten<sup>1,2</sup>. Die NMR-Spektren von **2** und **3** lassen bei den Meßtemperaturen (bis 38°C) keine Rotation der komplexgebundenen C≡C-Gruppen um die Bindungsachse zum Nickel-Zentrum erkennen.

Die wesentlichen Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen von **2b**<sup>[6]</sup> und **3a**<sup>[7]</sup> sind in Abbildung 1 bzw. 2 wiedergegeben. Erwartungsgemäß sind in beiden Komplexen die Nickelatome trigonal-planar von den beiden Phosphoratomen und einer C≡C-Gruppe koordiniert, mit der C≡C-Bindung in der  $\text{P}_2\text{Ni}$ -Ebene. Der Winkel  $\text{P}_1\text{-Ni-}\text{P}_2$  beträgt im  $\text{PC}_2\text{PNi}$ -Sechsring von **2b** 102.7(1)° und im  $\text{PC}_2\text{PNi}$ -

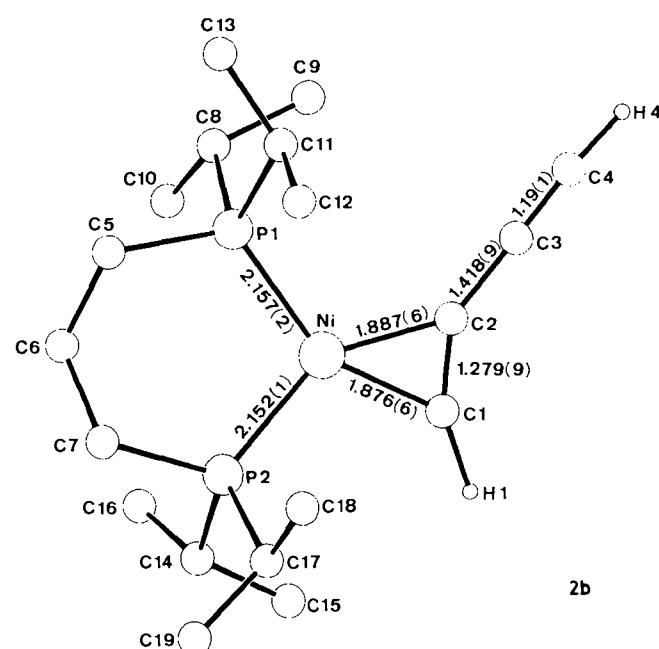


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall [6]. Bindungslängen in Å. Winkel [°]:  $\text{P}_1\text{-Ni-}\text{P}_2$  102.7(1),  $\text{C}1\text{-Ni-}\text{C}2$  39.7(3),  $\text{C}1\text{-C}2\text{-}\text{C}3$  146.2(6),  $\text{C}2\text{-C}3\text{-}\text{C}4$  177.9(7).

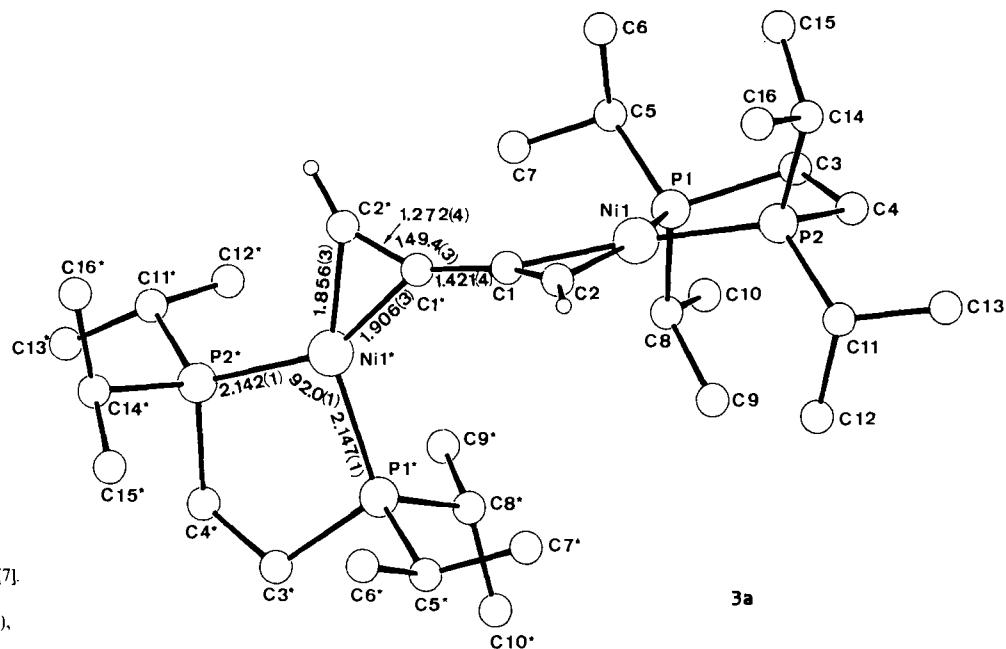


Abb. 2. Struktur von **3a** im Kristall [7]. Bindungslängen in Å. Winkel [°]:  $\text{P}_1\text{-Ni}_1\text{-}\text{P}_2$  92.0(1),  $\text{C}1\text{-Ni}_1\text{-}\text{C}2$  39.5(1),  $\text{C}2\text{-C}1\text{-}\text{C}1'$  149.4(3).

Fünfring von **3a** 92.0(1)°. Die komplexgebundenen C≡C-Bindungen sind in **2b** und **3a** mit 1.279(9) bzw. 1.272(4) Å gleichstark aufgeweitet (unkomplexierte C≡C-Bindung vor **2b**: 1.19(1) Å). Die durch die Bindung an Nickel(0) bewirkte Abwinkelung (**2b**: C1-C2-C3 146.2(6)°; **3a**: C2\*-C1\*-C1 149.4(3)°) entspricht den Erfahrungswerten bei Alkinnickel(0)-Komplexen<sup>[1a, b, d]</sup> und ist auf eine teilweise Umlhybridisierung der C-Atome zurückzuführen. Hervorzuhalten ist, daß die Länge der unkomplexierten Dreifachbindung im Einkernkomplex **2b** exakt der C≡C-Bindungslänge von freiem Butadien<sup>[8]</sup> entspricht. Die Struktur des Zweikernkomplexes **3a** ist durch eine raumgruppenbedingte zweizählige Achse (senkrecht zu C1-C1\*) geprägt. Aufgrund des Torsionswinkels C2-C1-C1\*-C2\* von 94° sind die zur Komplexbildung beanspruchten  $\pi$ -Orbitale der Dreifachbindung der einen Molekülhälfte und die nicht verwendeten der benachbarten Molekülhälfte annähernd parallel.

### Experimentelles

**1a**: Eine Suspension von 2.75 g (10.0 mmol) [Ni(cod)<sub>2</sub>] in 40 mL Ether wird bei -20°C mit 2.62 g (10.0 mmol) Bis(diisopropylphosphino)ethan in 10 mL Ether versetzt. Beim langsam (16 h) Erwärmen auf 20°C entsteht eine klare gelbe Reaktionslösung, aus der sich bei -78°C ein feinkristalliner Niederschlag abscheidet. Nach Entfernen der Mutterlauge mit einem Kapillarheber wird der Niederschlag zweimal mit kaltem Ether gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 4.0 g (93%); korrekte Elementaranalyse;  $F_p$  = 121°C.

**2a**: Eine gelbe Lösung von 1.288 g (3.0 mmol) **1a** in 50 mL Pentan wird bei -78°C mit einer Lösung von 0.2 mL (3 mmol) Butadien in 10 mL Pentan veretzt. Beim Erwärmen auf -30°C färbt sich die Reaktionsmischung rot, und bei -78°C kristallisieren feine gelbe Nadeln, die man von der Mutterlauge mit einem Kapillarheber befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölumpenvakuum bei -30°C trocknet. Ausbeute: 1.02 g (92%); korrekte Elementaranalyse.

**2b**: Eine Lösung von 2.22 g (5.0 mmol) **1b** in 50 mL Pentan wird bei -78°C mit 0.25 g (0.34 mL, 5.0 mmol) Butadien in 10 mL Pentan versetzt. Bei -30°C färbt sich die zunächst gelbe Reaktionslösung burgunderrot, und es kristallisieren langsam lange gelbe Nadeln, die man wie **1a** isoliert und bei -30°C trocknet. Ausbeute: 1.77 g (92%); korrekte Elementaranalyse;  $F_p$  = 45°C (Zers.).

**3a**: a) Eine klare gelbe Lösung von 858.5 mg (2.0 mmol) **1a** in 40 mL Pentan wird bei -30°C zu einer gelben Lösung von 742.3 mg (2.0 mmol) **2a** gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf 20°C erwärmt; dabei wechselt die Farbe nach orangerot (1 h). Bei -30°C kristallisieren lange gelbe Nadeln, die man von der Mutterlauge mit einem Kapillarheber befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölumpenvakuum trocknet. Ausbeute: 1.27 g (92%). b) Eine klare gelbe Lösung von 2.146 g (5.0 mmol) **1a** in 40 mL Pentan wird bei -78°C mit 0.17 mL (2.5 mmol) Butadien in 10 mL Pentan versetzt und langsam auf -10°C erwärmt. Aus der tiefroten Reaktionslösung kristallisieren bei -30°C gelbe Nadeln, die man wie beschrieben isoliert. Ausbeute: 1.56 g (90%); korrekte Elementaranalyse;  $F_p$  = 112°C.

Eingegangen am 16. Dezember 1987 [Z. 2542]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] a) K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 199; b) K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem. 97* (1985) 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 323; c) K. R. Pörschke, R. Mynott, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 421; d) K. R. Pörschke, W. Bonrath, Y.-H. Tsay, C. Krüger, unveröffentlicht.

[2] a) K. R. Pörschke, *Int. Conf. Organomet. Chem. (Wien)* 12 (1985) 207; b) unveröffentlicht.

[3] Aus  $[\text{HgCo}_4(\text{CO})_8]$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  entsteht bei Bestrahlung zu 1%  $[(\text{Co}_2(\text{CO})_6)_2(\text{HC}\equiv\text{CCH})]$ ; G. Peyronel, A. Ragni, E. F. Trogu, *Gazz. Chim. Ital.* 97 (1967) 1327; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 22047b.

[4] W. Bonrath, geplante Dissertation; W. Bonrath, K. R. Pörschke, G. Wilke, unveröffentlicht.

[5] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.

[6] a) Kristallstrukturanalyse von **2b**: Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61),  $a = 13.995(2)$ ,  $b = 14.723(2)$ ,  $c = 21.480(3)$  Å, Raumtemperatur,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 10.19 \text{ cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-Diffraktometer, 5537 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4983, davon 2340 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ );  $R = 0.056$ ,  $R_w = 0.055$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 199 Parameter. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-

7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52684, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Kristallstrukturanalyse von **3a**: Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15),  $a = 22.461(3)$ ,  $b = 8.448(1)$ ,  $c = 20.327(2)$  Å;  $\beta = 94.85(1)$ °, Raumtemperatur,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.20 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 11.67 \text{ cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-Diffraktometer, 8676 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4344, davon 2978 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ );  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.042$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 172 Parameter [6b].  
[8] L. Pauling, H. D. Springall, K. J. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 927.

### Zur Synthese von (S)- $\alpha$ -Methylserin enthaltenden Peptiden\*\*

Von Eva Altmann, Karl-Heinz Altmann und Manfred Mutter\*

Obwohl während der letzten Jahre eine große Anzahl chiraler  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -aminosäuren durch asymmetrische Synthese zugänglich wurde<sup>[1]</sup>, sind bisher nur wenige Versuche unternommen worden, diese potentiell helixinduzierenden Aminosäuren auch in Peptide einzubauen<sup>[2-4]</sup>.

Für unsere Untersuchungen zu Entwurf und Synthese von künstlichen Proteinen<sup>[5]</sup> erschien es nun höchst wünschenswert, Zugang zu einer *hydrophilen* helixinduzierenden Aminosäure zu haben, weshalb wir uns eingehender mit der Chemie des  $\alpha$ -Methylserinesters beschäftigt haben. Wir berichten nun über die Synthese von (S)- $\alpha$ -Methylserin( $\alpha$ -MeSer) enthaltenden Peptiden in Lösung ohne Verwendung einer SeitenkettenSchutzgruppe sowie über die Herstellung von H- $\alpha$ -MeSer(OtBu)-OH als wichtigem Zwischenprodukt für die künftige Synthese von längeren  $\alpha$ -MeSer-Peptiden.

H- $\alpha$ -MeSer **1** wurde nach der Methode von Seebach et al.<sup>[1a, 6, 7]</sup> synthetisiert; zur Verwendung in der Peptidsynthese wurde **1** in das Methylesterhydrochlorid  $\text{HCl} \cdot \text{H-}\alpha\text{-MeSer-OMe}$  **2** überführt.

Die Dipeptidmethylester **3-5** (Tabelle 1) wurden durch Kupplung von Val oder Ala,  $N_{\alpha}$ -Boc(*tert*-Butyloxycarbonyl)- oder -Z(Benzylloxycarbonyl)-geschützt, mit **2** in Dimethylformamid (DMF) hergestellt. Die Carboxylkomponente wurde mit dem Reagens BOP (Benzotriazol-1-yl-oxo-tris(dimethylamino)hexafluorophosphat)<sup>[8]</sup> aktiviert, wäh-

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte ( $F_p$ ) von  $\alpha$ -MeSer enthaltenden Peptiden [a].

Peptid	Ausbeute [%]	$F_p$ [°C]
Boc-Ala- $\alpha$ -MeSer-OMe <b>3</b>	56	113.7 114.2
Boc-Val- $\alpha$ -MeSer-OMe <b>4</b>	55	104.0-107.0
Z-Ala- $\alpha$ -MeSer-OMe <b>5</b>	58	Öl
Boc-Ala- $\alpha$ -MeSer-OH <b>6</b> [b]	90	162.3 163.8
Z-Ala- $\alpha$ -MeSer-OH <b>7</b> [b]	92	136.2 137.9

[a] Typische Reaktionsbedingungen für die Herstellung der Methylester **3-5**: 2.5 mmol  $N_{\alpha}$ -geschützte Aminosäure; 2.4 mmol **2**; 2.6 mmol BOP; 5 mmol DIPEA, 35 mL DMF, RT, 15 h. [b] **6** und **7** wurden durch alkalische Verseifung von **3** bzw. **5** erhalten.

[\*] Prof. Dr. M. Mutter, Dr. E. Altmann [\*], Dr. K.-H. Altmann [\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[+] Gegenwärtige Adresse:

Baker Laboratory of Chemistry, Cornell University  
Ithaca, NY 14853 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften gefördert. Wir sind Herrn Prof. W. A. König, Hamburg, zu Dank verpflichtet, in dessen Laboratorium die gaschromatographische Analyse zur Bestimmung der optischen Reinheit von (S)- $\alpha$ -MeSer durchgeführt wurde.