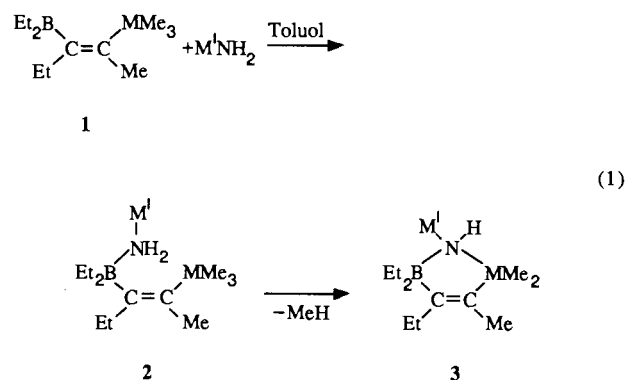


# Pentakoordinierte Elemente der 4. Hauptgruppe mit vier organischen Resten

Von Roland Köster, Günter Seidel, Bernd Wrackmeyer\*, Klaus Horchler und Dieter Schlosser

Hypervalente Spezies schwerer Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere des Siliciums<sup>[1]</sup>, interessieren wegen ihrer Bedeutung als Ausgangsmaterialien und reaktive Zwischenstufen (z. B. Siliciumhydride<sup>[2]</sup>) in der Synthese und wegen ihrer biologischen Wirkung (z. B. Silatrane<sup>[3]</sup>). Eine Koordinationszahl > 4 ist beim Silicium jedoch nur für Verbindungen mit mindestens zwei elektronegativen Substituenten am Silicium-Atom dokumentiert<sup>[1,4,5]</sup>. Wir berichten hier über den ersten NMR-spektroskopischen Nachweis einer langlebigen Spezies mit einem pentakoordinierten Silicium-Atom, das neben vier organischen Resten eine koordinative Si-N-Bindung hat. Des weiteren werden die Ergebnisse von NMR-Untersuchungen an analogen Zinn- und Blei-Derivaten mitgeteilt. Während für bestimmte Tetraorganostannane eine Stannatran-analoge intramolekulare Sn-N-Bindung postuliert<sup>[6]</sup> wurde und Pentaoorganostannate  $[R_5Sn]^\ominus$  bereits NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden<sup>[7]</sup>, war die Erhöhung der Koordinationszahl von Blei in Tetraorganoplumbanen bisher nicht bekannt.

Die aus den (*E*)-Alkenylboranen **1**<sup>[8]</sup> durch Umsetzung mit  $NaNH_2$  und  $KNH_2$  nach Gleichung (1) zugänglichen



a: M=Si, b: M=Sn, c: M=Pb; M<sup>I</sup>: Na, K

Natrium- und Kaliumaminoborate **2**<sup>[9,10]</sup> sind Zwischenstufen bei der Synthese der cyclischen Verbindungen **3** und bieten ideale Voraussetzungen zur Untersuchung intramolekularer M-N-Wechselwirkungen. **2a** spaltet bereits bei Raumtemperatur unter Knüpfung einer Si-N-Bindung Methan ab<sup>[11]</sup>. Entsprechend reagiert **2b**<sup>[12a]</sup>, während **2c** keine einfache Folgereaktion eingeht. Die Methanabspaltung läßt zwar M-N-Wechselwirkungen zumindest für M=Si, Sn vermuten, einen Beweis für die Existenz der aus **2** gebildeten Anionen [(b) in Gleichung (2)] mit einer Koordinationszahl von 5 für M liefern jedoch erst die NMR-Spektren in THF bei mehreren Temperaturen (Tabelle 1).

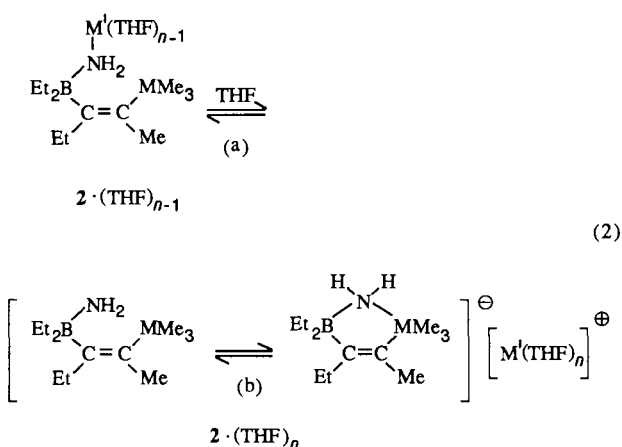
[\*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. K. Horchler  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth  
Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr  
Dr. D. Schlosser  
Chemische Fabrik Pfersee  
Postfach 101409, D-8900 Augsburg

Tabelle 1. <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-, <sup>119</sup>Sn- und <sup>207</sup>Pb-NMR-Daten von **2a-c** und **4a-c** [a].

	a, M' = Na	a, M' = K	b, M' = Na	c, M' = Na
$\delta(^{13}\text{C})$ <b>2</b> [b]:				
M-CH <sub>3</sub>	12.9 [n.b.]	13.2 [n.b.]	1.0 [c], 1.2 [c] [450.0], [n.b.]	5.6 [d] [131.4]
M-C=	131.1 [n.b.]	131.5 [81.0]	131.4 [861.9]	139.0 [1144.4] [e]
=C-CH <sub>3</sub>	19.0	19.0	20.5 [136.2]	23.9 [254.0]
B-C=	179.7 br	179.1 br	175.1 br	172.3 br
=C-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	25.6, 14.6	25.5, 14.6	25.4, 14.8 [127.0], [16.8]	26.4, 15.1 [268.2], [31.6]
B-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	18.5 br, 12.0	18.6 br, 12.0	19.1 br, 11.9	20.8 br, 12.3
$\delta(^{11}\text{B})(2, -30^\circ\text{C})$ :	-6.8	-7.0	-7.2	-7.3
$\delta(\text{M})(2)$ :	-74.0 [f]	-81.0 [g]	-175.6 [h]	-146.5 [i]
$\delta(\text{M})(4)$ [j]:	+21.3	+21.3	+116.0	+427.5
$\Delta\delta(\text{M})$ [k]:	-95.3	-102.3	-291.6	-574.0

[a] In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (ca. 10%);  $\delta$ -Werte gegen externes  $\text{Et}_2\text{O-BF}_3$  ( $\delta(^{11}\text{B})$ ),  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $\delta(^{29}\text{Si})$ ),  $\text{Me}_4\text{Sn}$  ( $\delta(^{119}\text{Sn})$ ),  $\text{Me}_4\text{Pb}$  ( $\delta(^{207}\text{Pb})$ ); [Kopplungskonstanten  $J(\text{M}^{13}\text{C})/\text{Hz}$ ], [n.b.] = nicht beobachtet. [b] **2a**, M' = Na, K bei  $-60^\circ\text{C}$ , **2b**, M' = Na bei  $-80^\circ\text{C}$ , **2c**, M' = Na bei  $-75^\circ\text{C}$ . [c] Signale im Verhältnis 2:1; bei  $-20^\circ\text{C}$  wird ein gemittelttes Signal mit  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 308.7\text{ Hz}$  gefunden. [d] Bei  $-90^\circ\text{C}$  sind trotz ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis keine <sup>207</sup>Pb-Satellitensignale zu beobachten; bei weiterem Abkühlen scheidet sich festes **2c**, M' = Na, auch aus sehr verdünnten THF-Lösungen ab. [e] Bei  $25^\circ\text{C}$ :  $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}) = 836.6\text{ Hz}$ . [f] Bei  $-50^\circ\text{C}$ ; weitere Messungen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :  $\delta(^{29}\text{Si})$  ( $-30^\circ\text{C}$ ) = 52.1, ( $25^\circ\text{C}$ ) = 18.6, ( $25^\circ\text{C}$ , Zugabe von einem Äquivalent  $[\text{18}]\text{Krone-6}$ ) = 78.8; in Toluol  $\delta(^{29}\text{Si})$  ( $25^\circ\text{C}$ ) = 15.0, ( $-50^\circ\text{C}$ ) = 15.1. [g] Bei  $-60^\circ\text{C}$ ; weitere Messungen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :  $\delta(^{29}\text{Si})$  ( $-90^\circ\text{C}$ ) = 82.4, ( $25^\circ\text{C}$ ) = 61.0. [h] Bei  $-50^\circ\text{C}$ ; weitere Messungen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :  $\delta(^{119}\text{Sn})$  ( $-30^\circ\text{C}$ ) = 175.2, ( $25^\circ\text{C}$ ) = 166.0 [i] Bei  $-74^\circ\text{C}$ ; weitere Messungen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :  $\delta(^{207}\text{Pb})$  ( $-100^\circ\text{C}$ ) = 150.5, ( $-90^\circ\text{C}$ ) = 147.8, ( $-53^\circ\text{C}$ ) = 137.0, ( $-30^\circ\text{C}$ ) = 94.0, ( $-10^\circ\text{C}$ ) = 68.0, ( $25^\circ\text{C}$ ) ca. -50 (extrem breit), ( $25^\circ\text{C}$ , Zugabe von  $[\text{18}]\text{Krone-6}$ ) kein <sup>207</sup>Pb-Signal; in Toluol:  $\delta(^{207}\text{Pb})$  ( $25^\circ\text{C}$ ) = 56.0. [j] In Toluol bei  $27^\circ\text{C}$ . [k]  $\Delta\delta\text{M} = \delta\text{M}(2) - \delta\text{M}(4)$ .

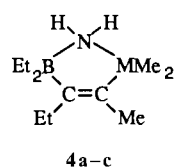
In koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder bei Zugabe geeigneter Kronenether in THF oder unpolaren Lösungsmitteln kann das Gleichgewicht (a) in Gleichung (2)



so verschoben werden, daß das Alkalimetall-Ion M<sup>⊕</sup> eine andere Koordination als in **2** bevorzugt. Damit wird die NH<sub>2</sub>-Gruppe für eine koordinative M-N-Bindung verfügbar. Die Lage der Gleichgewichte (a) und (b) in verdünnten THF-Lösungen hängt von M', M sowie von der Temperatur ab, wie die unter verschiedenen Bedingungen gemessenen  $\delta(\text{M})$ -Werte (vgl. Tabelle 1) zeigen. Der Unterschied der  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte in THF ( $25^\circ\text{C}$ ) für **2a**, M' = Na ( $\delta = -18.6$ ), und **2a**, M' = K ( $\delta = -61.0$ ), ist exemplarisch für die Abhängigkeit vom Alkalimetall. Der Einfluß von M wird z. B. darin deutlich, daß sich der  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Wert für **2b**,

M' = Na, oder für **2b**, M' = K, in THF bei 25 °C ( $\delta = -166.0$ ) gegenüber dem Wert bei -50 °C ( $\delta = -175.6$ ) nur wenig ändert. Somit konkurriert in THF die Sn-N- mit der M'-N-Wechselwirkung bei Raumtemperatur erfolgreich, d.h. die koordinative Sn-N-Bindung ist stärker als die koordinative Si-N-Bindung. Für **2c**, M' = Na, wird in THF bei 25 °C nur ein sehr breites  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Signal bei  $\delta \approx -50$  gefunden, das ähnlich liegt wie das Signal in Toluol ( $\delta = -56.0$ ). Nach Zugabe von [18]Krone-6 verschwindet das  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Signal, was mit der Dynamik des Gleichgewichts (b) zu begründen ist. Dagegen wird durch den Kronenether das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von **2a**, M' = Na, in THF (25 °C) von  $\delta = -18.6$  auf  $-78.7$  verschoben. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß bei Raumtemperatur die Stärke der koordinativen M-N-Bindung in der Reihe  $\text{Sn} > \text{Si} > \text{Pb}$  abnimmt.

Die  $\delta(\text{M})$ -Werte von **2** werden deutlich von der Erhöhung der Koordinationszahl von M beeinflusst. Als bestes Bezugssystem bieten sich die neutralen Fünfring-Verbindungen **4**<sup>[12]</sup> an: Eine der anionischen Gleichgewichtskomponenten



von **2** · (THF)<sub>n-1</sub> [Gl (2)] unterscheidet sich von diesen nur durch eine zusätzliche Methylgruppe an M und die negative Gesamtladung.  $\Delta\delta(^{29}\text{Si}) = [\delta(\text{Si}_{2a}) - \delta(\text{Si}_{4a})]$ , Tabelle 1] liegt mit ca. -100 im gleichen Bereich wie  $\Delta\delta(^{29}\text{Si})$  für spirocyclische pentakoordinierte und tetrakoordinierte Cyanosilicate<sup>[4c]</sup>. Ebenso entspricht  $\Delta\delta(^{119}\text{Sn}) = -291.6$  sehr gut dem  $\Delta\delta(^{119}\text{Sn})$ -Wert von -277 für  $[\text{Me}_3\text{Sn}]^\ominus$  und  $\text{Me}_4\text{Sn}^{[7]}$ .

Für pentakoordiniertes M in **2** wird eine verzerrt trigonalpyramidale Umgebung erwartet, wobei die NH<sub>2</sub>-Gruppe bevorzugt axial<sup>[13]</sup> und das olefinische C-Atom stets äquatorial ausgerichtet sein sollte. Die zweite axiale Position müßte demnach von einer Methylgruppe besetzt sein. Die niedrige Aktivierungsenergie für die Pseudorotation bei der Koordinationszahl 5 für M bedingt, daß die Signale für die  $\text{MMe}_3$ -Gruppe weder für **2a** noch für **2c** im  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bis -95 °C aufgespalten sind. Bei **2c** wird das dynamische Verhalten offenkundig, da bei -90 °C keine  $^{207}\text{Pb}$ -Satellitensignale [ $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ ] mehr zu beobachten sind (anders als bei -80 °C). Bei **2b** sieht man für die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe bei ca. -80 °C im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 1:2. Für die Aktivierungsenergie des Platzwechsels der Methylgruppen gilt  $\Delta G^*_{-75^\circ\text{C}} = 42 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale des Signals geringerer Intensität ( $\text{SnMe}_{ax}$ -Einheit) lassen sich nicht sicher zuordnen, während für das andere Signal ( $\text{SnMe}_{2(aq)}$ -Einheit)  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 450 \text{ Hz}$  beträgt. Da der Mittelwert für  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$  bei -20 °C (308.7 Hz) bekannt ist, ergibt sich für die axiale Methylgruppe  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 26 \text{ Hz}$ , im Einklang mit dem erwartungsgemäß geringen s-Charakter des  $\text{Sn-C}_{ax}$ -Hybridorbitals (vgl. auch mit den extrapolierten Werten  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  von 441 Hz und 17 Hz für die äquatorialen bzw. axialen Methylgruppen in  $[\text{Me}_3\text{Sn}]^\ominus$ <sup>[7]</sup>).

Eingegangen am 21. Februar 1989 [Z 3188]

- [1] a) R. Damrauer, S. E. Danahey, *Organometallics* 5 (1986) 1490; b) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. N. Alexeev, *Top. Curr. Chem.* 131 (1986) 191; c) V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, M. G. Voronkov, *Main Group Met. Chem.* 11 (1988) 109; d) D. Schinzer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 28.

- [2] a) R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* 39 (1983) 999; b) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, M. Perrot, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1271; c) B. Becker, R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. Hemer, *J. Organomet. Chem.* 359 (1989) C 33; d) J. J. Eisch, C. S. Chiu, *ibid.* 358 (1988) C 1.
- [3] M. G. Voronkov, *Top. Curr. Chem.* 84 (1979) 77.
- [4] a) H. Bürger, *Angew. Chem.* 85 (1973) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 474; b) R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 158; c) D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. B. Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4012.
- [5] a) Ausnahmen: Gasphasen-Studien lassen auf kurzlebige anionische pentakoordinierte Spezies mit vier oder sogar fünf Si-C-Bindungen schließen [5b], und 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisilacyclododecan („[12]Silakrone-3“) hat Transporteigenschaften für  $\text{Cl}^\ominus$  und  $\text{Br}^\ominus$ -Ionen, die auf die Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciums zurückgeführt werden [5c]; b) R. Damrauer, L. W. Burggraf, L. P. Davis, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6601; c) M. E. Jung, H. Xia, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 297.
- [6] K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) C 13.
- [7] H. J. Reich, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2102.
- [8] a) **1a**: P. Binger, R. Köster, *Synthese* 1973, 309; b) **1b**: G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1400; c) **1c**: B. Wrackmeyer, *Int. J. Spectrosc.* 1 (1982) 201.
- [9] Zu einer Suspension von 0.40 g (10 mmol) Natriumamid oder 0.56 g (10 mmol) Kaliumamid in 15 mL Toluol gibt man bei -78 °C äquimolare Mengen der Verbindungen **1a-c**, erwärmt die Mischungen auf 0 °C und rührt 2 h. Nach Abkondensieren von Toluol im Vakuum erhält man quantitativ **2a-c** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die sich mäßig in Toluol und Benzol, jedoch sehr gut in THF lösen. -  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz) der Na-Verbindungen in  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , -70 °C: **2a**:  $\delta = -0.17$  (s, 9H;  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.0 (m, 4H), 0.53 (t, 6H;  $\text{Et}_2\text{B}$ ), 1.52 (s, 3H;  $=\text{CMe}$ ), 1.95 (q, 2H), 0.73 (t, 3H;  $=\text{CEt}$ ). - **2b**:  $\delta[\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})/\text{Hz}] = -0.67$  (br. s, 2H;  $\text{NH}_2$ ),  $-0.32$  (br. s, 9H;  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ),  $-0.18$  (m, 2H), 0.05 (m, 2H), 0.52 (t, 6H;  $\text{Et}_2\text{B}$ ), 1.71 [71.7] (s, 3H;  $=\text{CMe}$ ), 2.03 (q, 2H), 0.79 (t, 3H;  $=\text{CEt}$ ). - **2c**:  $\delta[\text{J}(^{207}\text{Pb}^1\text{H})/\text{Hz}] = -1.04$  [ca. 40] (br. s, 2H;  $\text{NH}_2$ ), 0.21 [41.5] (s, 9H;  $\text{Me}_3\text{Pb}$ ),  $-0.47$  (m, 2H), 0.28 (m, 2H), 0.54 (t, 6H;  $\text{Et}_2\text{B}$ ), 2.00 [149.8] (s, 3H;  $=\text{CMe}$ ), 2.03 (q, 2H), 0.80 (t, 3H;  $=\text{CEt}$ ).
- [10] **2a, b** lassen sich in Toluol sowie in THF nach Gleichung (1) erhalten. **2c** reagiert in THF rasch mit **1c** weiter, wobei unter anderem ein neues Tetraorganoborat-Ion,  $(\text{E})[\text{Me}_3\text{PbC}(\text{Me})\text{C}(\text{Et})\text{BEt}_2\text{Me}]^\ominus$ , nachgewiesen werden kann; charakteristische NMR-Daten:  $\delta(^{13}\text{C})$  [ $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})/\text{Hz}$ ] 21.9 ( $\text{BCH}_2$ ) [41.4], 10.3 ( $\text{BCH}_3$ ) [42.5];  $\delta(^{11}\text{B}) = -13.9$ ,  $\delta(^{207}\text{Pb})$  [ $^1J(^{207}\text{Pb}^{11}\text{B})/\text{Hz}$ ]  $-66.7$  [54.8]. Wird **2c** in Toluol hergestellt, sind seine Lösungen in THF stabil.
- [11] a) R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 972; b) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 120 (1987) 669.
- [12] a) **4a**: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, unveröffentlicht; b) **4b**: S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 845; c) **4c**: K. Horchler, B. Wrackmeyer, unveröffentlicht.
- [13] a) R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 257; b) R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 433; c) R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 335; d) D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1378.

## Synthese von (S,S)-Diisotyrosin und dessen Einbau in ein Ansatripeptid\*\*

Von Ulrich Schmidt\*, Regina Meyer, Volker Leitenberger und Albrecht Lieberknecht

In zahlreichen biologisch hochaktiven Stoffwechselprodukten von Pilzen und Bakterien hat man als charakteristische Bausteine Diaminodicarbonsäuren aufgefunden, die – wie im Pflanzenstoffwechsel – biogenetisch durch dimerisierende, radikalische Oxidation hydroxylierter Phenylalanine entstanden sind.

\* Prof. Dr. U. Schmidt, Dipl.-Chem. R. Meyer, Dipl.-Chem. V. Leitenberger, Dr. A. Lieberknecht  
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

\*\* Aminosäuren und Peptide, 72. Mitteilung; Cyclopeptide, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der BASF AG gefördert. – 71. Mitteilung: U. Schmidt, M. Kroner, H. Griesser, *Synthesis*, im Druck; 16. Mitteilung: U. Schmidt, U. Beutler, A. Lieberknecht, *Angew. Chem.* 101 (1989) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 333.