

SiC einen hohen Prozentsatz an TiO₂ und anderen Oxiden enthält. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Fähigkeit des Poly[(silylen)diacetylen] **1a** zur effizienten Carbo-reduktion durch seine Umwandlung in eine silylierte Kohlenstoffmatrix hervorgerufen wird, welche die TiO₂-Partikel während der ersten Pyrolyseschritte einhüllt.

Die Anwendungsbreite dieser Methode ist recht hoch, und eine Fülle von binären SiC-MC-Keramiken kann auf diese Weise bequem dargestellt werden (Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2. Bildung von β -SiC-Metallcarbid-Keramiken durch die Pyrolyse von **1a**-Metalloxid-Verbundstoffen.

Polymer (Äquiv.)	Metalloxid [a] (Äquiv.)	Keramische Ausbeute [%]	Zusammensetzung der Keramik [b] (MC [%])
1a (3)	TiO ₂ (4)	56	3SiC-4TiC (72.7)
1a (3)	ZrO ₂ (4)	62	3SiC-4ZrC (77.4)
1a (7)	B ₂ O ₃ (8)	35	7SiC-4B ₄ C (44.4)
1a (7)	MoO ₃ (8)	59	7SiC-4Mo ₂ C (60.7)
1a (13)	V ₂ O ₅ (8)	52	13SiC-4V ₄ C ₃ (64.8)
1a (3)	HfO ₂ (4)	71	3SiC-4HfC (86.4)
1a (7)	Nb ₂ O ₅ (4)	62	7SiC-8NbC (80.5)

[a] Temperaturen für die Carbo-reduktion [14]: TiO₂ (>1700 °C); ZrO₂ (1900–2100); B₂O₃ (2000–2500); MoO₃ (>1600); V₂O₅ (1150–1300); HfO₂ (>1700); Nb₂O₅ (>1600). [b] SiC und Metallcarbide wurden durch Röntgenbeugung an Pulvern charakterisiert.

Tabelle 3. Pyrolyse von Poly[(silylen)diacetylen]-TiO₂-Verbundstoffen.

Versuch	Polymer (Äquiv.)	TiO ₂ (Äquiv.)	Keramische Ausbeute [%]	Zusammensetzung (MC [%])
1	1a (3)	(4)	56	3SiC-4TiC (72.7)
2	1c (3)	(4)	60	6SiC-4TiC (57.1)
3	1e (1)	(4)	51	SiC-4TiC (88.9)

1) Wie Tabelle 2 zeigt, läßt sich die Methode auf eine Reihe von Metalloxiden inclusive B₂O₃ anwenden. Unter gleichen Reaktionsbedingungen (1400 °C, 5 h) ergibt die Pyrolyse von pulverförmigen Poly[(dimethylsilylen)diacetylen](**1a**)-Metalloxid-Verbundstoffen in einer Argonatmosphäre in hohen Ausbeuten kristalline feste Phasen mit dem entsprechenden Metallcarbid und SiC. In allen Fällen läuft die Reaktion mit den Metalloxiden bei niedrigeren Temperaturen ab, als wenn die Reduktion nur mit Kohlenstoff durchgeführt würde.

2) Wie für TiO₂ gezeigt (Tabelle 3), kann durch Variation des Poly[(silylen)diacetylenes] die Zusammensetzung der entstehenden Keramiken beeinflusst werden. Arylgruppen an der Silylen-Einheit führen zu Keramiken mit höherem TiC-Gehalt (Tabelle 3, 3. Versuch). Im Gegensatz dazu entsteht aus **1c**, einem Polymer mit zwei Dimethylsilylen-Einheiten pro Diacetylen-Einheit, eine Keramik mit einem TiC-Gehalt von 51.7 % (Tabelle 3, 2. Versuch).

Wir können daher eine große Palette mehrphasiger Keramiken definierter Zusammensetzung erwarten. Untersuchungen zur Abschätzung des Potentials dieser Methode sowie mechanistische Studien sind im Gange.

Eingegangen am 17. März 1992 [Z 5242]

[1] R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, FR-A 05567, 1989; R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, F. Garnier, A. Yassar, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 351; *Organometallics*, **1992**, 11, 2500.

[2] R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, H. Mutin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, C35; *Organometallics*, **1992**, 11, 2507.

[3] A. Jean, Dissertation, Université Montpellier, 1991.

[4] S. Ijadi-Magsoodi, T. J. Barton, *Macromolecules* **1990**, 23, 4485.

[5] SiC-Metallcarbid-Keramiken wurden kürzlich über die Pyrolyse von pulverförmigen Polycarbosilan-Metall-Verbundstoffen erhalten: D. Seyferth, N. Bryson, D. P. Workman, C. A. Sobon, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 2687.

[6] Bildung einer SiC-TaC-Keramik: K. Thorne, E. Liimatta, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.* **1991**, 6, 2199, zit. Lit.

[7] TiO₂-Partikelgröße: <100 mesh.

[8] K. Su, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 10.

[9] Die Pyrolyse-Experimente wurden mit gewogenen Proben (0.1 bis 1 g) des Polymer-Metalloxid-Verbundstoffs durchgeführt, welche in einem Aluminiumoxid-Schiffchen (80 × 10 × 10 mm) erhitzt wurden. Es wurde ein gasdichtes Aluminiumrohr (Länge 100 cm, Durchmesser 30 mm) verwendet, welches über Glashähne mit einer Vakuumanlage verbunden war. Der Argonstrom wurde bei ca. 50 mL min⁻¹ gehalten. Die Experimente wurden in Eurotherm- oder Carbolite-Öfen durchgeführt (Aufheizgeschwindigkeit 10 °C min⁻¹ bis 1400 °C; anschließend 5 h bei 1400 °C belassen). Keramische Ausbeute = (Gewicht des Pyrolyserückstands × 100): (Gewicht der Pyrolysebeladung).

[10] SiC und TiC wurden durch Röntgenbeugung an Pulvern charakterisiert (Phillips-Diffraktometer, CuK_α-Strahlung). Die Elementaranalysen ergaben 48.20 % Ti und 21.16 % Si, was zeigt, daß die SiC-TiC-Phasen im Verhältnis 3:4 vorliegen.

[11] Siehe beispielsweise G. Ramis, P. Quintard, M. Cauchetier, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 1692.

[12] Siehe beispielsweise R. Jabra, J. Phalippou, M. Prassas, J. Zarzycki, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1981**, 78, 777; M. Cambor, A. Corma, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589, zit. Lit.

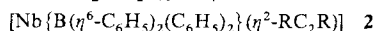
[13] Simultane TGA- und TDA-Analysen wurden in einem Argonstrom (50 mL min⁻¹) mit einem Netzsch-STA-Thermogravimetrie-Analysator durchgeführt, der mit einem Anagas-200-Delsi-Nermag-Massenspektrometer gekoppelt war. (Aufheizgeschwindigkeit 10 °C min⁻¹). TGA- und TDA-Messungen wurden mit einer Netzsch-SW-STA-311.001-Software auf einem HP-9000-300-Computer durchgeführt.

[14] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris; *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer, Heidelberg.

[Nb{B(η⁶-C₆H₅)₂(C₆H₅)₂}(η²-H₃CC₂CH₃)}; die erste Verbindung mit verzerrtem Tetraphenylborat als 12-Elektronendonorligand **

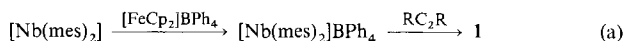
Von Fausto Calderazzo, Ulli Englert, Guido Pampaloni* und Lucia Rocchi

Vor kurzem gelang eine einfache Synthese des Metallocens [Nb(η⁶-mes)₂] (mes = 1,3,5-Trimethylbenzol) und der Nachweis, daß sich mit dieser Verbindung ein bequemer Zugang zu Niob(1)-Systemen eröffnet^[1]. Im folgenden berichten wir über die Herstellung der Niobkomplexe **1** und deren thermische Umwandlung in die Komplexe **2**.



a, R = CH₃; b, R = C₆H₅

Nach der Oxidation von [Nb(mes)₂] mit [FeCp₂] BPh₄ in Toluol und der Zugabe eine äquimolaren Menge Alkin [Gl.(a)] wurden rote bis braune, mikrokristalline Feststoffe



[*] Dr. G. Pampaloni, Prof. F. Calderazzo, Dr. L. Rocchi
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa (Italien)

Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom) und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert.

erhalten, die im Reaktionsmedium kaum löslich sind und IR-spektroskopisch als **1a**, **b** identifiziert wurden ($\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1818$ und 1767 cm^{-1} für **1a** bzw. **1b**).

Das Erhitzen von **1** in Toluol auf ca. 100°C führte zu roten bis orangen Lösungen, aus denen, nachdem schwarze, pyrophore Niederschläge abfiltriert sowie die Filtrate eingengt und auf ca. -30°C gekühlt worden waren, rote bis orange Kristalle der Verbindungen **2** ausfielen.

Die Struktur von **2a** im Kristall^[2] zeigt Abbildung 1. Das Niob(t)-Atom wird von zwei der vier Phenylringe des Tetraphenylboratoliganden koordiniert. Der mittlere Abstand

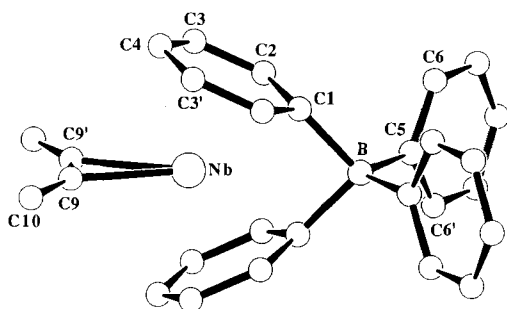


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Nb-C 1, 2.369(3); Nb-C 2 2.373(2), Nb-C 3 2.420(2), Nb-C 4 2.420(1), C-C(η^6 -C₆H₅, Mittelwert) 1.419(3), C-C(übrige C₆H₅, Mittelwert) 1.392(3), B-C 1 1.653(3), B-C 5 1.631(3); C 5-B-C 5' 112.8° . Für weitere Angaben siehe Text.

zwischen Niob und den Flächenmittelpunkten dieser Phenylringe beträgt 1.931 Å , und die beiden Ringe sind 131.6° gegeneinander verdreht (von den Flächenmittelpunkten und dem Niobatom eingeschlossener Winkel) (zum Vergleich: 1.92 Å (Mittelwert) bzw. 147.7° in $[\text{Nb}(\eta^6\text{-mes})_2(\text{CO})]\text{-BPh}_4$ ^[1b] und 1.91 Å (Mittelwert) bzw. 142.3° in $[\text{Nb}(\eta^6\text{-toluol})_2(\text{PET}_3)]\text{BF}_4$ ^[15]). Das Boratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Der Winkel C 1-B-C 1' beträgt 92.3° .

Die Abstände C 9-C 9' [$1.219(1) \text{ Å}$] und Nb-C 9 [$2.269(3) \text{ Å}$] sowie der Winkel C 10-C 9-C 9' [$150.8(3)^\circ$] sind typisch für eine Wechselwirkung Niob(t)-Alkin, wenn das Alkin als Zweielektronendonator fungiert^[6]; dagegen sind in anderen Komplexen disubstituierter Acetylene die C-C-Abstände meist länger und die Niob(t)-C-Abstände kürzer^[7, 8], und zwar besonders, wenn der Ligand als Vierelektronendonator auftritt.

Die Koordination eines^[9] oder mehr als eines Phenylrings von Tetraphenylborat an Übergangsmetalle^[10] ist bekannt, jedoch ist in allen Fällen das Verhältnis koordinierter Phenylringe zur Zahl der Übergangsmetall-Ionen 1:1. Beispiele sind $[\text{Co}\{\text{B}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}(\text{py})_2]$ ^[9b] und $[\{\text{RuCp}^*(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_4\text{B}\}]^{3+}$ ^[10]. Im Fall von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ^[11] wurde anhand der Komplexe $[\text{M}\{\text{Si}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}](\text{M} = \text{V}, \text{Cr})$ festgestellt, daß zwei Phenylringe an dasselbe Metallatom koordiniert sein können.

Nach unserer Kenntnis sind die Verbindungen **2** die ersten Beispiele für Metallkomplexe, in denen zwei Phenylringe des Tetraphenylboratoliganden an dasselbe Metall-Ion koordiniert sind. Die formal negative Ladung des Liganden BPh_4^- ist ein wesentliches Detail, da ihre Entfernung aus der Koordinationssphäre nur durch Ionisierung oder reduktiv in Gegenwart von Konkurrenzliganden möglich ist.

Experimentelles

2a: Eine Suspension von 0.774 g (1.09 mmol) **1a** in 100 mL Toluol wurde 15 min auf 100°C erhitzt und dann filtriert. Das orange-braune Filtrat wurde auf ca. 25 mL eingengt und auf ca. -30°C gekühlt. 0.07 g rote Kristalle von **2a** wurden isoliert und im Vakuum getrocknet. Weitere 0.065 g Kristalle wur-

den nach Einengen der Lösung auf ca. 5 mL gewonnen, so daß die Gesamtausbeute 0.135 g (26%) betrug. – IR (Nujol und Poly(chlorotrifluorethylen)): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067 w , 3047 m , 2963 m , 1919 m , 1591 s , 1481 m , 1425 s , 1347 w , 1276 w , 1261 m , 1159 m , 1089 m , 1015 m , 803 m , 752 s , 709 s , 589 m . Korrekte C, H, Nb-Analyse.

Eingegangen am 7. April 1992 [Z 5286]

- [1] a) F. Calderazzo, G. Pampaloni, L. Rocchi, J. Strähle, K. Wurst, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 109–110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 102–103; b) J. Organomet. Chem. **1991**, *413*, 91–109; c) F. Calderazzo, F. Gingl, G. Pampaloni, L. Rocchi, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1005–1010.
- [2] ENRAF-Nonius-CAD4; MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.7093 \text{ Å}$); Graphitmonochromator, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans [3]); Datensammlung bei Raumtemperatur (ω -Scan). Kristalldaten für **2a**: Kristallabmessungen [mm]: $0.5 \times 0.3 \times 0.2$, tetragonal, Raumgruppe $P4_2/m$ (Nr. 113); $a = 9.734(1)$, $c = 11.633(1) \text{ Å}$, $V = 1102.3(3) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.405 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 5.331 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 480$; 6183 Reflexe mit $3 < \theta < 29^\circ$, davon 5570 mit $I > 3 \sigma(I)$, Strukturlösung und -verfeinerung [4] mit 1444 unabhängigen Reflexen mit $I > 3 \sigma(I)$ für 81 Parameter. Die Punktsymmetrie des Moleküls ist 2 mm ; $R = 0.022$, $R_w = 0.031$; $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_o)$, $\text{GOF} = 1.115$; Verfeinerung für Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome aus der Differenz-Fourier-Karte in die Berechnung der Strukturaktoren einbezogen. Größte Restelektronendichte 0.4 e Å^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56367, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] A. C. T. North, D. Phillips, F. C. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351–359.
- [4] B. A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4-SDP* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, R. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, Delft, Niederlande, **1978**, S. 64; SDP-PLUS, Version 1.1.1984, und VAXSDP, Version 2.2.1985.
- [5] J. A. Bandy, K. Prout, F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos, J. M. Wallis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1475–1478.
- [6] A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, *Chem. Commun.* **1969**, 739–740.
- [7] A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, *Chem. Commun.* **1969**, 277–278; N. I. Kirilova, N. E. Kolobova, A. I. Gusev, A. B. Antonova, Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. M. Khitrova, *Zh. Strukt. Khim.* **1974**, *15*, 651–658 [*Chem. Abstr.* **1974**, *81*, 142416 m].
- [8] R. N. Vrtis, S. Liu, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, *10*, 275–285; M. J. McGeary, A. S. Gamble, J. L. Templeton, *ibid.* **1988**, *7*, 271–279; P. A. Bianconi, R. N. Vrtis, K. P. Rao, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *ibid.* **1987**, *6*, 1968–1977.
- [9] Siehe beispielsweise a) B. J. Thomas, S. K. Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893–902; b) G. Fachinetti, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1100–1101; c) R. D. Rogers, D. C. Hrcir, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 1160–1161; d) P. Albano, M. Aresta, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1069–1072; e) M. B. Hossain, D. van der Helm, *ibid.* **1978**, *17*, 2893–2900; f) G. J. Kruger, A. L. du Preez, R. J. Heines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1302–1305.
- [10] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698–1719.
- [11] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889–897.

Racemisierungsfreie Kettenverlängerung von Thiodipeptiden mit Proteasen**

Von Carlo Unverzagt*, Armin Geyer und Horst Kessler*

Die Thioamidbindung bietet sich als Element der Strukturvariation an, um bei biologisch aktiven Peptiden die Aktivität und Selektivität zu erhöhen. Die bislang unbefriedigende synthetische Zugänglichkeit schränkte jedoch den allgemeinen Einsatz von Thiopeptiden als Peptidomimetica

[*] Dr. C. Unverzagt, Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. A. Geyer, Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Leonhard-Lorenz-Stiftung gefördert.