

Ausgewählte IR-spektroskopische und MS-Daten von **6a, b**: **6a**: MS (EI, 70 eV, ^{52}Cr): m/z 528 [$(M)^+$]; IR (CH_2Cl_2 , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bereich): $\bar{\nu} = 2068.0 \text{ cm}^{-1}$, 1953.0 vs, 1948.0 vs, 1942.0 vs cm^{-1} ; **6b**: MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 660 [$(M)^+$]; IR (KBr, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bereich): $\bar{\nu} = 2074.4 \text{ s}$, 1992.2 m, 1950.5 vs, 1917.5 vs cm^{-1} ; korrekte C,H-Elementaranalyse für **6a, b**.

Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9803]

Stichworte: Carbenkomplexe · Phosphorheterocyclen · Valenzisomerisierung

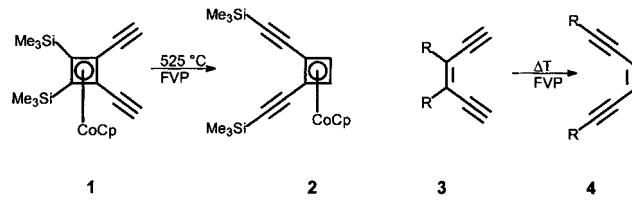
- [1] B. A. Boyd, R. J. Thoma, W. H. Watson, R. A. Neilson, *Organometallics* **1988**, 7, 572.
- [2] A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, 9, 788.
- [3] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 597.
- [4] a) N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3077; b) H. Trauner, E. de la Cuesta, A. Marinetti, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 384.
- [5] a) N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 534; b) N. Maigrot, M. Sierra, C. Charrier, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, 131, 397.
- [6] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2159.
- [7] Bislang ist das 2,3-Dihydrophosphet-Ringsystem nur als Teilstruktur des Ringsystems von 2-Dewar-Phosphininen bekannt: J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 280.
- [8] D. J. Dahrenbourg, M. Y. Dahrenbourg, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 247.
- [9] A. Appel, *Phosphaalkynes in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157ff. und zit. Lit.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **5a**: $C_{22}\text{H}_{29}\text{CrO}_6\text{PSi}_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$: $a = 773.10(6)$, $b = 2139.3(2)$, $c = 1651.7(2) \text{ pm}$, $\beta = 100.575(10)^\circ$; $V = 2.6853(4) \text{ nm}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.307 \text{ Mg m}^{-3}$; $\lambda = 0.71073 \text{ pm}$, $T = 143 \text{ K}$; der Kristall (Größe: $0.75 \times 0.4 \times .4 \text{ mm}$) wurde in einem Perfluorpolyether bei -130°C auf einem STOE-STADI-4-Diffraktometer montiert. Von insgesamt 4779 Reflexen bis $2\theta = 50^\circ$ waren 4738 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS86) und mit voller Matrix und dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL93). Methylwasserstoffatome wurden mit starren Gruppen berücksichtigt, alle anderen Wasserstoffatome mit einem Riding-Modell. Endgültiger Wert $wR2 = 0.0809$ basierend auf F^2 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1 = 0.0317$, 296 Parameter; max. $\Delta\rho = 362 \text{ e nm}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-100026“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [11] Die Ausbildung der Konfiguration an der C-C-Doppelbindung auf der Stufe des Metallaallyl-Anions bzw. Vinylmetallates nehmen an: C. P. Casey, W. R. Brunsvoeld, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391.
- [12] Theoretische Untersuchungen zur Struktur und reduktiver Eliminierung von Komplexen mit siebenfach koordinierten Metallzentren: R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties, A. R. Rossi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 511.
- [13] Beispiele reduktiver Ligand-Ligand-Kupplungsreaktionen an siebenfach koordinierten Mo^{II} -Zentren: a) C. T. Lam, P. W.-R. Corfield, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 617; b) J. C. Dewan, C. M. Giandomenico, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4069.

Eine rekonstitutive Bergman-Umlagerung: Synthese eines CpCo-komplexierten, tetraethinylierten Cyclobutadiens**

Markus Altmann, Gaby Roidl, Volker Enkelmann und Uwe H. F. Bunz*

1979 wurde von Vollhardt und Fritch^[1] die Diethinylcyclobutadien-Umlagerung, d.h. die Umwandlung von **1** zu **2** unter den Bedingungen der Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP), beschrieben. Diese gehört zu der größeren Gruppe der Bergman-Umlagerungen (**3** → **4**).^[2–5] Bei der Umwandlung **1** → **2** war es jedoch nicht möglich, Zwischenstufen mit einer 1,4-Dehydrobenzol-artigen Struktur abzufangen. Als einziges thermodynamisch stabiles Produkt konnte **2** erhalten werden, bei dem die sterische Wechselwirkung, die von den benachbarten Trimethylsilylgruppen in **1** ausging, aufgehoben war. Obwohl diese Umlagerung mechanistisch von großem Reiz ist, scheint sie a priori nicht von präparativem Nutzen zu sein.

Wir beschäftigen uns mit der Synthese sowie den chemischen und den Materialeigenschaften komplexierter, mehrfach ethinylierter Cyclobutadiene. Mit Stille-Beletskaya-artigen Kupplungen^[6] gelang uns die Synthese von Tricarbonyl(tetraethinylcyclobutadien)eisen.^[7] Diese Kupplungsmethode ist jedoch auf tetraethinylierte Cyclobutadien-Derivate, stabilisiert durch CpCo-Liganden, z. B. **7** (siehe Schema 1), nicht anwendbar, da



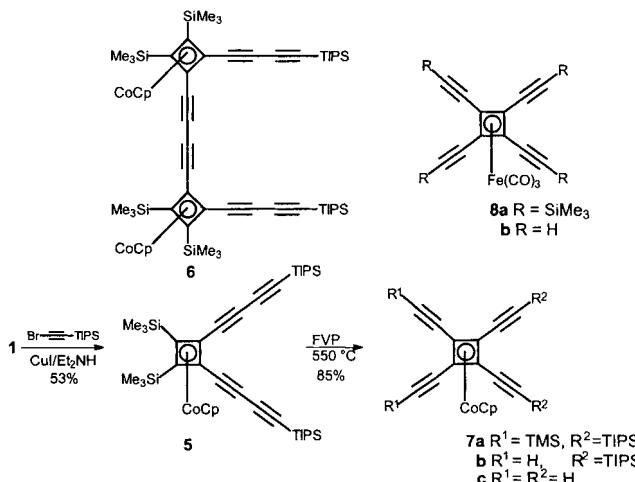
die entsprechenden komplexierten iodierten Cyclobutadiene nicht zugänglich sind.^[8] Ein erster Versuch zur Darstellung von **7** ging von der Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-triin über $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ aus, die jedoch zu einer nicht trennbaren Mischung von Verbindungen führte.

Wir zogen daher die Diethinylcyclobutadien-Umlagerung eines geeigneten Vorläufers als einen möglichen Weg zur Synthese von **7** in Betracht. Die Reaktion von **1** mit Brom(triisopropylsilyl)ethin, unter den Bedingungen der Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung,^[9] führte zum zweifachen Kupplungsprodukt **5** in 53 % Ausbeute. Zusätzlich konnten 22 % des Dimers **6** als Produkt einer gemischten Kreuzkupplung-Homokupplung erhalten werden.

Das kristalline Bisdiin **5** wurde mit einem Heißluftfön durch ein eng geschlungenes Quarzrohr ($2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$, 550°C) destilliert. Chromatographie (Pantan/Flash-Kieselgel) des Reaktionsproduktes führte zur Isolierung einer Verbindung mit einem beträchtlich niedrigerem R_f -Wert (66 %) und zu reisoliertem Ausgangsmaterial **5** (24%). Die NMR-spektroskopischen Daten des Reaktionsproduktes deuteten auf die Bildung von **7a** hin (siehe Tabelle 1). Ein dunkler, unlöslicher und nicht schmelzbarer Film auf der Innenseite des Quarzrohres (10%),

[*] Dr. U. H. F. Bunz, Priv.-Doz. M. Altmann, Dipl.-Chem. G. Roidl, Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55021 Mainz
Telefax: Int. +6131/379-100
E-mail: Bunz@mpip-mainz.mpg.de

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



Schema 1. TIPS = Triisopropylsilyl.

wahrscheinlich hervorgerufen durch Zersetzung von **5**, muß zur Massenbilanz gerechnet werden. Die Ausbeute an **7a**, bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial, betrug 88 %. Erstaunlicherweise wurden keine weiteren löslichen Produkte gebildet. Bei einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 700 °C konnten **5** und **7a** nur noch in Spuren isoliert werden. Stattdessen entstand ein dunkel-fasriger, glänzender Feststoff unbekannter Struktur, unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Versuche einer Umlagerung von **5** mit R = Ph (statt TIPS) waren nicht erfolgreich; es konnte nur Ausgangsmaterial zurückhalten werden. Erhöhung der Temperatur führte auch hier zu einer nicht schmelzbaren und unlöslichen Substanz, die röntgenamorph war.

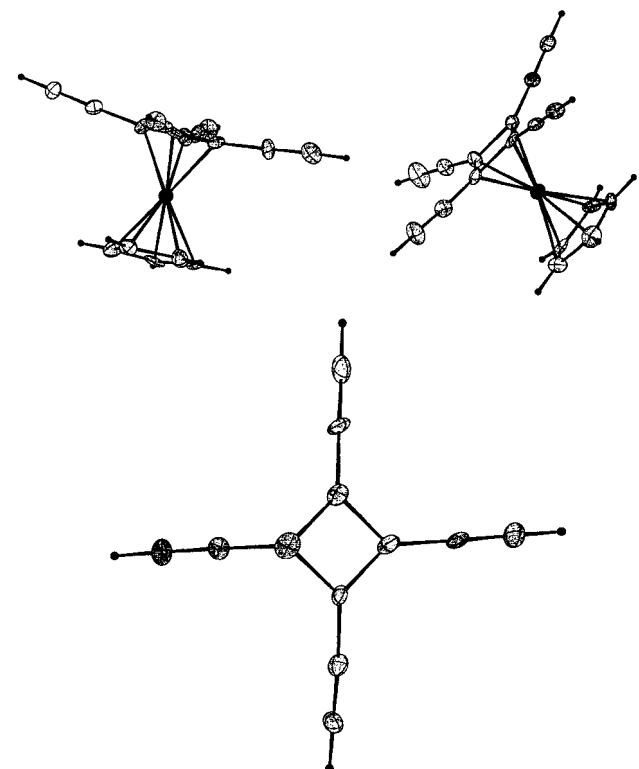
Die vollständige Entschützung von **7a** erfolgte durch Tetramethylammoniumfluorid in Dimethylsulfoxid (DMSO) für 1 h bei 120 °C und führte in einer Ausbeute von 89 % zu **7c**. Chromatographie (Pentan/Flash-Kieselgel) lieferte ein gelbes, kristallines Material, das im ¹³C-NMR-Spektrum lediglich vier

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der neuen Verbindungen.

| |
|--|
| 5: Schmp. 103 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3105, 2955, 2938, 2180, 1247, 846. – ¹ H-NMR (300 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 0.17 (s, 18H, TMS-H), 1.09 (s, 42H, TIPS-H), 4.98 (s, 5H, Cp-H). – ¹³ C-NMR (75 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 0.00 (6C, TMS-C), 11.49, 18.51 (18C, TIPS-C), 81.69 (5C, Cp-C), 66.69 (2C, C-a), 75.39 (2C, C-b), 73.32, 77.13, 88.62, 90.75 (8C, Alkin-C). – C ₄₁ H ₆₅ Si ₄ Co (729.2): ber. C 67.53, H 8.98; gef. C 67.68, H 8.31 |
| 6: Schmp. 119 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3107, 2955, 2939, 2182, 1248, 848. – ¹ H-NMR (300 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 0.21 (s, 36H, TMS-H), 1.10, 1.11 (2s, 42H, TIPS-H), 5.02 (s, 10H, Cp-H). – ¹³ C-NMR (75 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 0.27 (12C, TMS-C), 11.76, 18.77 (18C, TIPS-C), 81.95 (10C, Cp-C), 66.55, 67.76, 75.55, 75.77 (8C, Cyclobutadien-C), 73.75, 77.36, 77.95, 80.17, 88.82, 91.08 (12C, Alkin-C) |
| 7a: Schmp. 88 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3104, 2955, 2948, 1450, 847. – ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 0.21 (18H, TMS-H), 1.11 (42H, TIPS-H), 4.89 (5H, Cp-H). – ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃): δ = -0.10 (6C, TMS-C), 11.51, 18.86 (18C, TIPS-C), 60.61, 61.80 (4C, Cyclobutadien-C), 84.37 (5C, Cp-C), 97.49, 98.75, 100.68, 100.70 (8C, Alkin-C). – UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ [nm] = 275 (ε 23220), 335 (ε 4120). – MS (FD) m/z 728.2. – C ₄₁ H ₆₅ Si ₄ Co (729.2): ber. C 67.53, H 8.98; gef. C 68.49, H 8.75 |
| 7b: Schmp. 53 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3301, 3102, 2956, 1456, 1248, 848. – ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 1.12 (42H, TIPS-H), 3.33 (2H, Alkin-H), 4.97 (5H, Cp-H). – ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃): δ = 11.51, 18.86 (18C, C-TIPS), 59.87, 61.61 (4C, Cyclobutadien-C), 84.33 (5C, Cp-C), 77.69, 81.90, 97.73, 100.17 (8C, Alkin-C). – MS (FD) m/z 584.1 |
| 7c: Zers. bei 105 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3302, 3103, 1245. – ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 3.33 (4H, Alkin-H), 4.97 (5H, Cp-H). – ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃): δ = 59.86 (4C, Cyclobutadien-C), 82.30 (5C, Cp-C), 77.05 (4C, Alkin-C), 84.52 (4C, Alkin-C). – UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ [nm] = 268 (ε 24290), 324 (ε 8200). – MS (FD) m/z 272.26. C ₁₇ H ₉ Co (272.2): ber. C 75.02, H 3.33; gef. C 75.20, H 4.21 |

Signale ($\delta = 59.9$, s, 77.1, s; 82.3, d, 84.5, d), und im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulette ($\delta = 3.33, 4.97$; Verhältnis 4:5) aufwies. Die analytischen Daten deuten auf die Bildung von **7c** hin. Im Gegensatz zu **8** (R = H), das sich bei Isolierung zersetzt, ist **7c** im kristallinen Zustand einige Stunden bei Raumtemperatur stabil und kann bei 0 °C mehrere Tage aufbewahrt werden. Im Vergleich zum analogen Eisenkomplex sorgt der sterisch anspruchsvolle CpCo-Ligand für die größere Stabilität. Unseres Wissens ist **7c** bislang die stabilste aller bekannten peralkylierten π -Elektronensysteme mit ungeschützten, endständigen Alkingruppen.^[10]

7c ist so stabil, daß eine Einkristallstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls (aus Hexan) durchgeführt werden konnte, die die molekulare Topologie des Liganden bestätigte. Eine ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 1^[11] gezeigt. In der Elementar-

Abb. 1. Oben: ORTEP-Darstellung der Struktur von **7c** im Kristall; gezeigt sind die beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle. Unten: Ansicht des tetraagonalen Kohlenstoffwasserstoffliganden in **7c**.

tarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Während die Bindungslängen und Bindungswinkel des einen Moleküls gut mit bekannten Werten^[12] übereinstimmen, zeigt der Cyclobutadien-Ring des zweiten Moleküls eine größere Abweichung von der tetragonalen Symmetrie, mit Bindungswinkel zwischen 86 und 92° und Bindungslängen zwischen 1.42 und 1.52 Å. Dies ist vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen.

K₂CO₃ in Methanol entschützt **7a** nur zum luft- und wasserstabilen **7b** (R = H), wobei die TIPS-Gruppen unter diesen Reaktionsbedingungen nicht angegriffen werden.

Das UV/Vis-Spektrum von **7a** zeigt zwei Banden bei 272 und 335 nm; auffällig ist die Ähnlichkeit zum UV/Vis-Spektrum von **8** (R = Me₃Si), welches Banden bei 259 und 296 nm aufweist. Es scheint, daß die elektronenziehende Fe(CO)₃-Gruppe von **8** das LUMO stärker beeinflußt als das HOMO und deshalb die zwei beobachteten Übergänge zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind.

Wir konnten zeigen, daß die Umlagerung von **5** zu **7a**, einem komplexierten tetraethinylierten Cyclobutadien, regiospezifisch und in hohen Ausbeuten verläuft. Die Beobachtung einer Bergman-artigen Umlagerung einer peralkinylierten Verbindung ist neu und könnte weitere Anwendungsbereiche haben, z. B. die Bildung von Tetraethinylethylen-Derivaten aus bisbutadiinylierten, Z-konfigurierten Olefinen. Eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus dieser Umlagerung wird bereits durchgeführt. In Zukunft werden wir untersuchen, ob **7b, c** zum Aufbau von perethinylierten, cyclischen, metallorganischen, dehydroannulenischen, oligomer- und dendrimer-artigen Molekülen geeignet sind.

Experimentelles

Kupplungsreaktion: In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr wurde **1** (398 mg, 1.08 mmol) in 50 mL THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Nach dem Zutropfen von BuLi (1.38 mL, 2.20 mmol, Hexan) wurde die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmt. Anschließend wurde CuI (419 mg, 2.20 mmol) zugegeben. Nach 15 min Röhren wurde die Mischung erneut auf -78°C abgekühlt, 10 mL wasserfreies Propylamin und Brom(triisopropylsilyl)acetylen hinzugefügt. Nach dem Aufstauen auf 21°C , wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie (Flash-Kieselgel/Pentan) konnte zunächst **5** (421 mg, 53%) und als zweite Verbindung **6** (125 mg, 22%) erhalten werden.

Pyrolyse: Ein eng gewundenes Quarzrohr ($1\text{ m} \times 0.008\text{ m}$) wurde bei 550°C und $1.5 \times 10^{-4}\text{ mbar}$ (dynamisch) gehalten, während **5** (50.0 mg, 68.6 μmol) mit einem Heißluftföhn bei $170\text{--}250^{\circ}\text{C}$ verdampft und durch das Quarzrohr destilliert wurde. Die Produkte wurden in einem U-Rohr bei Raumtemperatur aufgefangen. Chromatographie (Flash-Kieselgel/Pentan) führte zur Isolierung von **5** (12.0 mg, 24%) und **7a** (33.0 mg, 66%).

Entschützung zu 7b: 7a (20.0 mg, 27.4 μmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst. Eine Suspension von Kaliumcarbonat (500 mg, 3.67 mmol) in 3 mL Methanol wurde hinzugefügt und anschließend für 10 min gerührt. Wäßrige Aufarbeitung und Chromatographie (Flash-Kieselgel/Pentan) lieferte **7b** (15.6 mg, 98%). **7c:** Tetramethylammoniumfluorid (300 mg, 3.22 mmol) wurde bei 140°C in 15 mL DMSO gelöst. Nach Abkühlen auf 21°C wurde **7a** (45.0 mg, 61.7 μmol) in 10 mL Ethyläther hinzugefügt und die Mischung 2 h bei 120°C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung und Chromatographie (Flash-Kieselgel/Pentan) ergab **7c** (15.0 mg, 89%).

Eingegangen am 12. Dezember 1996 [Z 9875]

Stichworte: Alkine · Carbocyclen · Cobalt · Umlagerungen

- [1] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3643; *Organometallics* **1982**, *1*, 590.
- [2] a) K. C. Nicolaou, A. L. Smith in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 203; b) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387; c) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, *13*; d) J. W. Grissom, D. Huang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2037; e) Metallorganische Bergman-Umlagerungen: K. Ohe, M. Kojima, K. Yonehara, S. Uemura, *ibid.* **1996**, *108*, 1959 bzw. **1996**, *35*, 1823; Y. Wang, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8045.
- [3] A. G. Myers, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4493; R. Nagata, H. Yamanaka, E. Okazaki, I. Saito, *ibid.* **1989**, *30*, 4495.
- [4] M. Schmittel, M. Strittmatter, S. Kiau, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1843, zit. Lit.
- [5] R. G. Bergman, R. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660; R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25.
- [6] I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 551; V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
- [7] U. H. F. Bunz, J. E. C. Wiegmann-Kreiter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 785; U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *Organometallics* **1994**, *13*, 3823; M. Altmann, V. Enkelmann, F. Beer, U. H. F. Bunz, *ibid.* **1996**, *15*, 394; M. Altmann, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 569.
- [8] R. G. Amiet, K. Nicholas, R. Pettit, *J. Chem. Soc. D* **1970**, *161*.
- [9] a) P. Cadiot, W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Dekker, New York, **1969**, Kap. 9; b) L. T. Scott, M. J. Cooney in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 321.
- [10] a) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199; F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; U. H. F. Bunz, *ibid.* **1994**, *106*, 1127 bzw. **1994**, *33*, 1073; R. Gleiter, D. Kratz, *ibid.* **1993**, *105*, 884 bzw. **1993**, *32*, 842; b) Hexaethinylbenzol: R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1986**, *98*, 270 bzw. **1986**, *26*, 268; R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1992**, *104*, 1643

bzw. **1992**, *31*, 1643; c) Tetraethinylethylen: H. Hauptmann, *ibid.* **1975**, *87*, 490 bzw. **1975**, *14*, 498; *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1931; K. P. C. Vollhardt, L. S. Winn, *ibid.* **1985**, 709; H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1471; R. Faust, F. Diederich, V. Gramlich, P. Seiler, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 111; Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698; J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *105*, 437 bzw. **1993**, *32*, 406; R. Tykwnski, F. Diederich, *Liebigs Ann./Résumé* **1997**, 649; d) N. Jux, K. Holczer, Y. Rubin, *ibid.* **1996**, *108*, 2116 bzw. **1996**, *35*, 1986; U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, J. Räder, *Organometallics* **1993**, *12*, 4745.

- [11] Kristalldaten für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Co}$: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 136 K . Während der Messung bei 296 K setzten sich der Kristall innerhalb von 12 h. Die Strukturlösung erfolgte mit der Patterson-Methode. Die Parameter der H-Atome wurden mit einem Reitermodell vereinfacht. Benutzte Programme SIR 88, MOLEN, CRYSTALS. $a = 731.7(3)$, $b = 1522.1(3)$, $c = 2292.5(6)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), $V = 2.553(1) \cdot 10^8$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.416\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 108.3\text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur; 2288 gemessene Reflexe, davon wurden 1548 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.073$, $R_w = 0.083$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406909 angefordert werden.
- [12] I. L. Hencher in *The Chemistry of the Functional Groups. The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester **1978**, S. 57.

C-terminal modifizierte Peptide und Peptidbibliotheken – ein neuer Zugang zu Peptiden vom „anderen Ende“ her**

Michael Davies und Mark Bradley*

C-terminal modifizierte Peptide werden seit vielen Jahren für eine Reihe von Anwendungen eingesetzt, insbesondere als Substrate und Inhibitoren zahlreicher proteolytischer Enzyme. Darüber hinaus sind auch viele biologisch wichtige Peptide und Proteine am C-Terminus modifiziert. C-terminale Amide von Peptiden sind schon seit einiger Zeit zugänglich: Zu ihrer Synthese nutzt man Linker,^[1] die speziell für die Festphasensynthese von Peptiden entwickelt wurden. Mit der klassischen Festphasentechnik kann man nur wenige weitere Modifikationen des C-Terminus direkt herstellen. Dies gilt, obwohl Burdick et al.^[2] kürzlich die Festphasensynthese einer Reihe von *para*-Nitroaniliden gelang; sie haben dazu einen Aminoanilid-Linker eingesetzt und nach der Abspaltung des Peptids vom Harz das entstandene *para*-Aminoanilid oxidiert. Bis heute erfordern spezifische Flüssigphasensynthesen individueller Verbindungen einen beträchtlichen Aufwand und Erfahrung. Zudem sind diese Methoden nicht für kombinatorische Verfahrensweisen einsetzbar – und dies auf einem Gebiet, auf dem die Erzeugung von Diversität ganz besonders wünschenswert ist.

Eine mögliche Lösung dieses Problems ist, daß man Peptide auf nicht-klassischem Wege synthetisiert d.h. vom N- zum

[*] Dr. M. Bradley, Dr. M. Davies
Department of Chemistry
University of Southampton
Southampton, SO17 1BJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1703/593781
E-mail: mb14@soton.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom BBSRC/EPSRC (BMS) (Nr. B04846) sowie von der Royal Society (University Research Fellowship für MB) gefördert. Wir danken Bryan Egner, Marianne Cardno und Helen Smith für vorbereitende Untersuchungen, John Horton vom Ferring Institute, Southampton, England, für die Aminosäureanalyse und Lawrence Hunt für die Peptidsequenzierung.