

gibt sich aus den vorhandenen elektrostatischen Kräften.<sup>[7, 8]</sup> Auch der sternförmige, stabile  $C_7^{2-}$ -Cluster, besser als  $C(C_2)_3^{2-}$  formuliert, gehört trotz seines homonuclearen, kovalenten Charakters in diese Gruppe, da das zentrale C-Atom deutlich positiv polarisiert ist (+0.4), während die drei acetylidartigen  $C_2$ -Einheiten im wesentlichen die beiden zusätzlichen Elektronen binden.

Die Dianionen **1** und **3** können wir nun diesen Gruppen zuordnen. Wie die Mulliken-Ladungsverteilungen zeigen (Abb. 3), ist im Dianion **1** das zentrale Si-Atom stark polari-

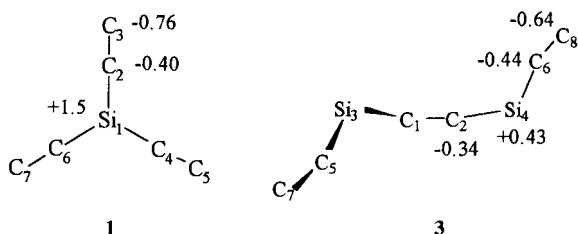


Abb. 3. Mulliken-Ladungsverteilungen der Dianionen **1** und **3**.

siert, während drei elektronenaffine  $C_2$ -Einheiten die negative Ladung tragen. Das Dianion  $SiC_6^{2-}$  **1** gehört somit eindeutig zur Gruppe der „kompakten polaren Dianionen“. Die allgemeine Stabilität dieses Systems lässt sich nun folgendermaßen erklären: Die hohe Symmetrie ( $D_{3h}$ ) führt zu einer gleichmäßigen Verteilung der zwei negativen Ladungen auf drei elektronenaffine  $C_2$ -Einheiten. Außerdem bewirkt der Elektronegativitätsunterschied der Elemente C und Si die Bildung einer deutlichen positiven Partialladung an der zentralen Position. Deshalb ist die positive Partialladung an der zentralen Position im Si-C-Cluster wesentlich stärker ausgeprägt als im analogen, homonuclearen  $C_7^{2-}$ -Cluster. Dies führt somit zu einer Stabilisierung des Systems im Sinne des ionischen Modells, wie es zur Deutung der Stabilität der ionischen  $MX_3^{2-}$ -Dianionen herangezogen wird. Zusammenfassend kann man feststellen, daß eine Stabilisierung des Dianions **1** stattfindet, da die Polarisierung der Atome aufgrund der Elektronegativitäts-(EN)-Differenzen im Sinne des ionischen Modells wirkt. Dies ist nicht der Fall, wenn das Siliciumatom sich nicht in der zentralen Position des Clusters befindet, sondern an einer beliebigen äußeren. In einem solchen Fall wirkt die Polarisation aufgrund der EN-Differenzen nicht im Sinne des ionischen Deutungsmodells, und tatsächlich sind alle diese Isomere elektronisch instabil.

Das Dianion  $Si_2C_6^{2-}$  **3** gehört in die erste Gruppe der Dianionen, in die „lineare neutrale Gruppe“. Die Si-Atome im Dianion **3** sind zwar ebenfalls aufgrund der EN-Differenz von Si und C positiv polarisiert, jedoch nicht wesentlich stärker als im entsprechenden Neutralmolekül. Die zentralen Kohlenstoff-Atome  $C_1$  und  $C_2$  tragen im Neutralmolekül unwe sentlich geringere negative Partialladungen als im Dianion. Das bedeutet, daß die terminalen Alkingruppen,  $C_5-C_7$  und  $C_6-C_8$ , im wesentlichen die zusätzlichen Elektronen binden. Das Dianion **3** entspricht demnach eher dem Bild einer linearen Kette, an deren Enden die negativen Ladungen lokalisiert sind. Die Stabilität dieses Systems röhrt damit eher daher, daß die Zusatzladungen weit genug voneinander entfernt sind, als daß sie im Sinne eines ionischen Modells stabilisiert werden.

Vergleicht man die Strukturmerkmale der dianionischen Si-C-Cluster mit den aus neueren theoretischen Untersuchungen zu neutralen Si-C-Clustern erhaltenen,<sup>[1, 7]</sup> so fällt ein markanter Unterschied auf. Während das Si-Atom in neutralen kohlenstofffreien Clustern vornehmlich Außenpositionen besetzt, um

eine maximale Zahl der stärkeren C-C-Bindungen zu ermöglichen, findet es sich in den Dianionen in zentraler Position wieder. Dies hängt mit den Stabilitätskriterien für Dianionen zusammen. Im Gegensatz zu neutralen Spezies ist bei Dianionen die Stabilität bezüglich Elektronenverlust das wichtigste Kriterium zur möglichen Existenz. So existieren thermodynamisch stabilere Isomere des Dianions **1**, beispielsweise ein lineares Isomer mit dem Si-Atom an einer Außenposition. Dieses lineare Isomer ist zwar stabil bezüglich Fragmentierung, aber wie zuvor beschrieben nicht in der Lage, zwei Elektronen zu binden. Die Untersuchung der dianionischen Si-C-Cluster zeigt, daß elektronische Stabilität entweder ein positiviertes, zentrales Atom erfordert oder aber eine ausreichend lange Kette mit elektronenaffinen  $C_2$ -Einheiten an deren Enden. In keinem dieser beiden Fälle gelangt das Si-Atom wie in den neutralen Clustern an eine Außenposition.

Eingegangen am 13. Februar 1997 [Z 10108]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Silicium · Kohlenstoff · Cluster

- [1] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2298.
- [2] R. Janoschek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 101.
- [3] J. Kalcher, A. F. Sax, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2291.
- [4] M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science* **1995**, *270*, 1160.
- [5] S. N. Schauer, P. Williams, R. N. Compton, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 625.
- [6] A. T. Blades, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10761.
- [7] M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **1992**, *25*, 2257.
- [8] M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 441.
- [9] T. Sommerfeld, M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8914.
- [10] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3445.
- [11] T. Sommerfeld, M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 216.
- [12] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- [13] T. Koopmans, *Physika* **1933**, *1*, 1.
- [14] L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **1975**, *8*, 290.
- [15] W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, *Comput. Phys. Rep.* **1984**, *1*, 57.
- [16] W. P. M. Maas, N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1989**, *88*, 257.
- [17] G. Froudakis, A. Zdetsis, M. Mühlhäuser, B. Engels, S. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6790.

## [ $L_3Ni(\mu-L)_3-NiL_3](AsF_6)_4$ , $L = N\equiv SF_2NMe_2$ , ein zweikerniger Nickelkomplex mit verbrückenden Thiazyl(dimethylamid)-difluorid-Liganden\*\*

Ulrich Behrens, Jan Petersen, Enno Lork, Paul G. Watson und Rüdiger Mews\*

Professor Alois Haas zum 65. Geburtstag gewidmet

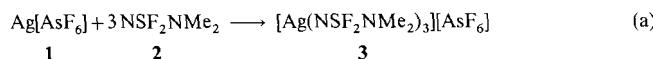
Die Koordinationschemie von Liganden mit Schwefel-Stickstoff-Dreifachbindung wird seit einer Reihe von Jahren untersucht. Die bisherigen Ergebnisse belegen lediglich, daß die eingesetzten Liganden  $NSX$  ( $X = F, Cl$ ),<sup>[1–4]</sup>  $NS^+$ <sup>[3, 5]</sup> und  $NSF_3$ <sup>[6, 7]</sup> „end-on“ über das Stickstoffatom koordinieren.

[\*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. J. Petersen, Dr. E. Lork, Dr. P. G. Watson  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität  
Postfach 330 440, D-28334 Bremen  
Telefax: Int. + 49/218-4267  
E-mail: mews@chemie.uni-bremen.de

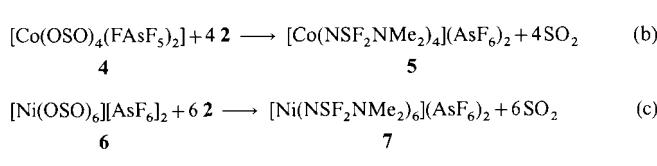
Prof. Dr. U. Behrens  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der FNK (Universität Bremen) unterstützt.

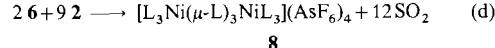
Thiazyldialkylamide  $\text{NSF}_2\text{NR}_2$  ( $\text{R} = \text{Et}^{[8]} \text{ Me}^{[9]} \text{ R}_2\text{N} = \text{Piperidin}^{[10]}$ ) sind seit den Arbeiten von Glemser, Meyer und Haas bekannt.<sup>[8]</sup> Im Vergleich mit  $\text{NSF}_3$  werden die Donoreigenschaften und die Koordinationsmöglichkeiten des Stickstoffatoms des  $\text{N}\equiv\text{S}^{\text{VI}}$ -Systems erheblich durch diesen Austausch eines der schwefelgebundenen Fluoratome durch die stärker elektronenliefernden  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen verbessert.<sup>[11]</sup> So lassen sich z. B. nicht mehr als zwei  $\text{NSF}_3$ -Liganden an das  $\text{Ag}^+$ -Ion unter Bildung des instabilen Kations  $[\text{Ag}(\text{NSF}_3)_2]^{+}$ <sup>[12]</sup> addieren, es können jedoch drei  $\text{NSF}_2\text{NMe}_2$ -Liganden **2** unter Bildung eines stabilen Komplexes (Kation von **3**) an ein Silberzentrum gebunden werden [Gl. (a)].<sup>[7]</sup>



In **5**, das aus **4** und **2** nach Gleichung (b) entsteht, ist das zentrale  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Atom von einem regulären Tetraeder umgeben, im Gegensatz dazu liegt es im entsprechenden  $\text{NSF}_3$ -Komplex  $[\text{Co}(\text{NSF}_3)_4(\text{FAsF}_5)_2]$  oktaedrisch koordiniert vor.<sup>[7]</sup> In **7** [Gl. (c)] sind sogar sechs  $\text{N}\equiv\text{S}^{\text{VI}}$ -Liganden an ein Zentralatom gebunden, das Kation  $[\text{Ni}(\text{NSF}_2\text{NMe}_2)_6]^{2+}$  hat  $C_i$ -Symmetrie, wie aus Abbildung 1<sup>[13]</sup> ersichtlich ist.



gebunden, das Kation  $[\text{Ni}(\text{NSF}_2\text{NMe}_2)_6]^{2+}$  hat  $C_i$ -Symmetrie, wie aus Abbildung 1<sup>[13]</sup> ersichtlich ist. Durch Wahl der korrekten Stöchiometrie von **6** und **2** kann der zweikernige Komplex **8** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden [Gl. (d),  $\text{L} = \text{N}\equiv\text{SF}_2\text{NMe}_2$ .<sup>[14]</sup>] **8** ist das erste



Beispiel dafür, daß Thiazyldialkylamide in Brückenpositionen fixiert werden können. Zwei  $[\text{Ni}(\text{NSF}_2\text{NMe}_2)_6]^{2+}$ -Oktaeder

sind über eine gemeinsame Fläche aus drei Stickstoffatomen der NS-Dreifachbindungen unter Bildung des dimeren Komplexes  $[\text{Ni}_2\text{L}_9]^{4+}$  verknüpft (Abb. 2). Die Ni-N-Abstände zu den ter-

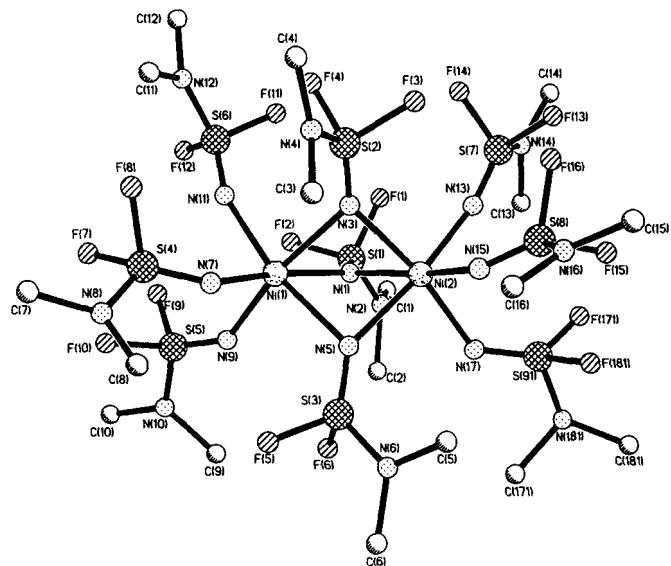


Abb. 2. Struktur des Kations von **8**.

minalen Stickstoffatomen (204.2(9)–208.6(9) pm) sind signifikant kürzer als zu den verbrückenden (213.2(8)–219.2(8) pm). Die Geometrie der terminalen  $\text{Ni}-\text{S}-\text{N}$ -Bindungen ( $d(\text{SN}) = 137.6(9)$ –141.1(9) pm,  $\text{Ni}-\text{N}-\text{S}$ -Winkel = 143.7(6)–164.9(7) $^\circ$ ) variiert etwas stärker als die der Brücken, wo die  $\text{Ni}-\text{N}-\text{S}$ -Winkel den Bereich 124.0(5)–139.5(5) $^\circ$  umfassen und SN-Abstände von 141.8(9)–142.9(8) pm bestimmt wurden.

Komplexe des Typs **8** mit isolierten  $[\text{Ni}(\mu-\text{N})_3\text{Ni}]$ -Einheiten sind selten, unserem Kenntnisstand nach ist lediglich ein Komplex dieser Art mit drei verbrückenden 1,1-N<sub>3</sub>-Liganden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.<sup>[15]</sup> Im verwandten Komplex  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{tmeda})]_\infty$ <sup>[16]</sup> (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin) sind  $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\mu-1,1-\text{N}_3)_3\text{Ni}(\text{tmeda})]$ -Einheiten über 1,3-Azidobrücken zu Polymeren verknüpft.

Der  $\text{Ni}_2\text{N}_3$ -Cluster in **8** ( $\text{Ni}(1)\text{-N-Ni}(2)$ -Winkel 86–87°,  $d(\text{Ni}(1)\text{Ni}(2))$  296.7(4) pm) zeigt große Ähnlichkeit mit dem bekannten Beispiel.<sup>[15]</sup> **8** ist bei Raumtemperatur paramagnetisch.<sup>[17]</sup>

#### Experimentelles

**7** und **8**: In einer zweischenkligen, druckfesten Glasapparatur werden bei –30 °C zu 1–2 mmol frisch hergestelltem  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2](\text{AsF}_6)_2$ , in etwa 10 mL  $\text{SO}_2$  gelöst, die entsprechenden stöchiometrischen Mengen des Liganden, ebenfalls in etwa 10 mL  $\text{SO}_2$  gelöst, gegeben. Farbumschläge nach hellgrün (**7**) und gelb (**8**) zeigen die sofortige Reaktion an, zur Vervollständigung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben die gewünschten Produkte in quantitativer Ausbeute.

**7**: NMR ( $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3/\text{TMS}$ , 309 K):  $\delta(^1\text{H}) = 7.8$  (s, br);  $\delta(^1\text{F}) = 51.3$  (s, br,  $\text{SF}_2$ ); IR:  $\nu_{\text{NS}} = 1508 \text{ cm}^{-1}$  (vs, br). Elementaranalyse: ber. Ni 4.87, S 15.96; gef. Ni 4.74, S 16.2.

**8**: NMR ( $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3/\text{TMS}$ , 309 K):  $\delta(^1\text{H}) = 8.6$  (s, br);  $\delta(^1\text{F}) = 55.1$  (s, br,  $\text{SF}_2$ ); IR:  $\nu_{\text{NS}} = 1553, 1531 \text{ cm}^{-1}$  (vs, br); Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{AsF}_4\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_2$ ; Ni 5.79, S 14.24; gef. Ni 5.84, S 14.3.

Eigene Einkristalle für die Strukturbestimmung von **7** verbleiben nach Abziehen des Lösungsmittels und Abpumpen des überschüssigen Liganden im Vakuum. Kristalle von **8** werden durch langsames Abziehen von  $\text{SO}_2$  aus einer Lösung des Komplexes in  $\text{SO}_2$ /Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.

Eingegangen am 14. Februar 1997 [Z 10117]

**Stichworte:** Hauptgruppenelemente • Mehrfachbindungen • Nickel • N-Liganden • Schwefel

Abb. 1. Struktur des Kations von **7** mit ausgewählten Bindungsängen [pm] und Bindungswinkeln [ $^\circ$ ]: Ni-N 207.1(4)–211.5(4), (Mittelwert 209.2); N≡S 139.1(4)–140.9(4), (139.7); S-N 155.6(4)–157.7(4), (156.7); S-F 153.5(3)–156.9(3), (156.0); N-Ni-N 88.2(2)–91.8(2); N-N≡S 138.3(2)–155.0(3), (147.6); N≡S-F 115.7(2)–119.4(2), (117.9); F-S-F 91.0(2)–92.1(3), (91.4); N-S-F 98.2(2)–103.6(2), (100.6); N≡S-N 120.4(2)–124.8(3), (122.5). Die Winkelsummen an den Stickstoffatomen der Dimethylaminogruppen liegen bei 353.3–357.8°.

- [1] B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 1979, 91, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 231.
- [2] J. Hanich, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1983, 506, 68.
- [3] Übersicht: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 5*, Springer, Berlin, 1990.
- [4] Übersicht: K. Dehncke, U. Müller, *Comments Inorg. Chem.* 1985, 4, 213.
- [5] Übersichten: H. W. Roesky, K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1983, 26, 337; *Prog. Inorg. Chem.* 1992, 40, 445; M. Herberhold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1981, 29, 365; T. Chivers, F. Edelmann, *Polyhedron* 1986, 5, 1661; P. F. Kelly, F. D. Woollins, *ibid.* 1986, 5, 607.
- [6] B. Buß, W. Clegg, G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 61; U. Behrens, R. Hoppenheit, W. Isenberg, E. Lork, J. Petersen, R. Mews, *Z. Naturforsch. B* 1994, 49, 238.
- [7] J. Petersen, E. Lork, R. Mews, unveröffentlicht.
- [8] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 1965, 98, 2049.
- [9] O. Glemser, J. Wegener, R. Höfer, *Chem. Ber.* 1972, 105, 474.
- [10] O. Glemser, W. Koch, *Z. Naturforsch. B* 1968, 23, 745.
- [11] D. B. Beach, W. L. Jolly, R. Mews, A. Waterfeld, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4080.
- [12] R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 278.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von  $7\left(C_{12}H_{36}As_2F_{24}N_{12}NiS_6\right)$ ,  $M_r = 1205.44$ ; Kristallgröße  $0.8 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ; orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 1303.2(3)$ ,  $b = 1263.5(3)$ ,  $c = 2499.3(5) \text{ pm}$ ,  $V = 4.115(2) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.946 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 2.511 \text{ mm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$  vermessen. Mit graphitmonochromatisierter  $Mo_K\alpha$ -Strahlung wurden im  $\omega/2\theta$ -Scan 5876 Intensitäten gesammelt ( $2.39^\circ < \theta < 27.5^\circ$ ). Nach Mittelung verblieben 4687 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei  $wR_2 = 0.1316$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ) für alle 4687 Reflexe und 267 Variable ( $R1 = 0.0514$  für 2851 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter. Die Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von  $+730 \text{ e nm}^{-3}$  und  $-929 \text{ e nm}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und Erstellung der Zeichnungen erfolgte mit dem SHELXTL-Programmsystem [18], die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHEXL-93 [19] durchgeführt [20].
- [14] Röntgenstrukturanalyse von  $8\left(C_{18}H_{54}As_4F_{42}N_{18}Ni_2S_9\right)$ ,  $M_r = 2026.43$ ; Kristallgröße  $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ; triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{I}$ ,  $a = 1190.8(2)$ ,  $b = 1375.3(3)$ ,  $c = 2313.7(5) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 77.40(3)$ ,  $\beta = 75.51(3)$ ,  $\gamma = 64.50(3)^\circ$ ,  $V = 3.2847(11) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.049 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 3.018 \text{ mm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$  vermessen. Mit graphitmonochromatisierter  $Mo_K\alpha$ -Strahlung wurden im  $\omega/2\theta$ -Scan 12076 Intensitäten gesammelt ( $2.62^\circ < \theta < 25^\circ$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Da der Kristall als Zwilling vorlag, bei dem gelegentlich Reflexe annähernd zusammenfallen, die dann naturgemäß mit deutlich zu hoher Intensität registriert werden, mußten vor der endgültigen Verfeinerung diese Reflexe aus dem Datensatz entfernt werden. Es wurden 912 von 12076 Reflexen mit folgenden Kriterien gelöscht:  $F_o^2 > 2F_c^2$  und  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ . Nach Mittelung der restlichen 11164 Intensitäten verblieben 10379 Reflexe. Die endgültigen Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei  $wR_2 = 0.2296$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ) für 10379 Reflexe und 905 Variable ( $R1 = 0.0873$ ). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter. Die Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von  $+1872 \text{ e nm}^{-3}$  und  $-885 \text{ e nm}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und Erstellung der Zeichnungen erfolgte mit dem SHELXTL-Programmsystem [18], die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHEXL-93 [19] durchgeführt [20].
- [15] P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. P. Leeson, K. Lyssenko, M. I. Ogden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 929.
- [16] J. Ribas, M. Monfort, B. Kumar Gosh, X. Solans, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2087.
- [17] 7 (294 K):  $\chi_M = 3.993 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\mu = 3.06 \mu_B$ . 8 (294 K):  $\chi_M = 8.686 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\mu = 4.51 \mu_B$ . Für den bekannten Komplex [15] zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M$  ferromagnetisches Verhalten. Bei tiefen Temperaturen wurden auch Hinweise auf schwach antiferromagnetische Kopplung gefunden, die für einen Austausch zwischen den Dimeren sprechen.
- [18] Siemens SHEXL-Plus: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1989.
- [19] G. M. Sheldrick, SHEXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [20] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100215“ 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).

## Synthese von enantiomerenreinen $\omega$ -Methanoprolinen und $\omega$ -Methanopipecolinsäuren durch eine neuartige Cyclopropanierung: die „Einebnung“ von Prolin\*\*

Stephen Hanessian,\* Ulrich Reinhold und Gabriella Gentile

Prolin nimmt in der Reihe der natürlichen Aminosäuren, die als Bestandteile von Proteinen in Säugetieren vorkommen, eine bedeutende Position ein.<sup>[1]</sup> Als Teil einer Peptidsequenz führt die einzigartige Prolinstruktur zu sekundären Amidbindungen, die entscheidende Auswirkungen auf Konformation und Funktion haben.<sup>[2]</sup> So ist die bekannte *cis-trans*-Isomerie der Konformation der Amidbindung in Prolylamiden mit biologischen Phänomenen und Funktionen von lebenswichtiger Bedeutung verknüpft, z. B. Proteinfaltung,<sup>[3]</sup> Hormonregulation,<sup>[4]</sup> biologische Erkennung<sup>[5]</sup> und transmembrane Signalübertragung.<sup>[6]</sup> Die Wichtigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung zeigt sich in der Rolle, die Peptidylprolyl-Isomerasen wie die Immunophiline bei der Immunregulation spielen.<sup>[7]</sup> Prolin hat auch als Baustein von Therapeutika,<sup>[8]</sup> im Wirkstoffdesign<sup>[9]</sup> und bei Enzymaktivitätsuntersuchungen<sup>[10]</sup> herausragende Bedeutung.

Konformativ eingeschränkte Prolinanaloge wurden bisher im Rahmen der Peptidmimetikaforschung untersucht.<sup>[11]</sup> Im Gegensatz zu 2,3- und 3,4-Methanoprolinen<sup>[12, 13]</sup> ist über 4,5-Methanoproline wenig bekannt.<sup>[14]</sup> Strukturuntersuchungen, die sich mit den Auswirkungen von Spannung in solchen Verbindungen und deren Effekte auf die Konformation und Stabilität der Amidbindung beschäftigen, wurden noch nicht durchgeführt. Dabei ist besonders der Vergleich mit Prolin von Interesse.

Wir berichten hier über hochstereokontrollierte Synthesen von diastereomeren 4,5-Methano-L-prolinen und 5,6-Methano-L-pipecolinsäuren durch eine neuartige intramolekulare Cyclopropanierung von Iminiumionen und die Übertragung dieser Methode auf Analoga.<sup>[15, 16]</sup>

Umsetzung des einfach zugänglichen Lactams **1**<sup>[17a]</sup> mit Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) und  $Me_3SnCH_2I$  führt zu den  $\alpha$ -alkylierten Produkten **2**,  $[\alpha]_D = -15.3$  ( $c = 0.43$  in  $CHCl_3$ ), und **3**,  $[\alpha]_D = -16.0$  ( $c = 1.23$  in  $CHCl_3$ ), in 63 bzw. 23% Ausbeute (Schema 1). Das *syn*-Isomer **3** war leicht über das von **2** gebildete Enolat und anschließende Umsetzung mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Protonenquelle erhältlich.<sup>[18, 19]</sup>

Generierung des Halbaminals ausgehend von **2** und Reaktion mit Trifluoressigsäure (TFA) führt zum (4*R*,5*R*)-Methanopyrrolidin **4**,  $[\alpha]_D = -69.3$  ( $c = 1.41$  in  $CHCl_3$ ), das problemlos zu **5** entschützt wird. Oxidation von **5** ergibt das kristalline (4*R*,5*R*)-Methano-*N*-Boc-L-prolin **6** in exzellenter Gesamtausbeute.

Eine ähnliche Umsetzung des *syn*-Isomers **3** über das Methylamin **7** ergibt die diastereomere, kristalline Aminosäure **8**. Die Struktur und Konformation von **6** und **8** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle bestimmt. In Tabelle 1 ist eine Übersicht ausgewählter Diederwinkel der Ver-

[\*] Prof. Dr. S. Hanessian, Dr. U. Reinhold, G. Gentile  
Department of Chemistry  
Université de Montréal  
C.P. 6128, Succ. Centre-ville  
Montreal, QC, H3C 3J7 (Kanada)  
Telefax: Int. + 514/343-5728

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) im Rahmen des „Medicinal Chemistry Chair“-Programmes unterstützt. Wir danken Dr. Michel Simard für die Röntgenstrukturanalysen. U. R. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium. G. G. dankt der Universität Siena und dem italienischen C. N. R. für ein Sommerstipendium.