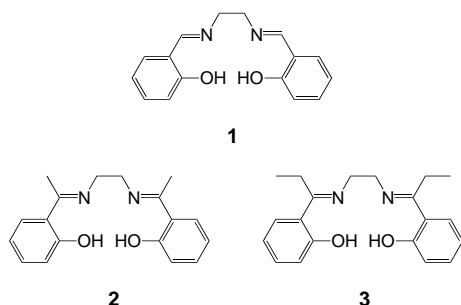


# Silicium-Enamin-Komplexe mit fünffach koordiniertem Siliciumatom\*\*

Jörg Wagler, Uwe Böhme und Gerhard Roewer\*

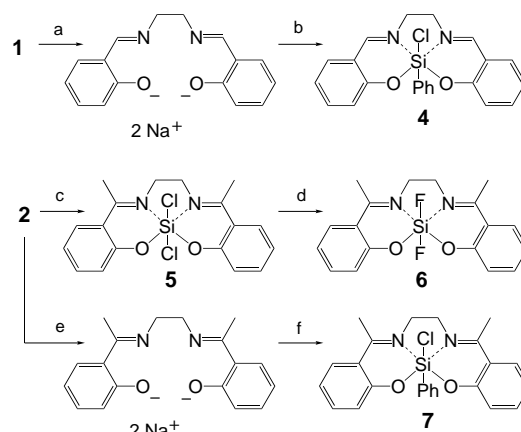
Organosiliciumverbindungen mit hyperkoordiniertem Siliciumatom sind sowohl wegen ihrer strukturellen Merkmale als auch wegen ihrer Nutzbarkeit für Synthesen interessant. Als katalytisch aktive Intermediate sind sie ebenfalls von Bedeutung.<sup>[1]</sup> Ihre chemische Reaktivität ist durch Ligandenvariation steuerbar. Polysilane, die im Skelett hyperkoordinierte Si-Atome enthalten, zeigen zudem einzigartige elektronische und optische Eigenschaften.<sup>[2]</sup> Trotz einer großen Anzahl von solchen Organosiliciumverbindungen sind bisher kaum Prinzipien zum bewussten „Umschalten“ zwischen fünffach und sechsfach koordinierten Verbindungen bekannt. Beispiele für die Steuerung durch Temperatur-, Solvens-, Stöchiometrie- und Lichteinflüsse wurden jedoch kürzlich beschrieben.<sup>[3]</sup>

Die in der Übergangsmetall-Komplexchemie etablierten Dianionen der Verbindungen **1** und **2** vom Typ  $\text{Sal}^{2-}$  mit dem Donoratomsystem  $-\text{O}-\text{N}-\text{N}-\text{O}-$  eignen sich auch als

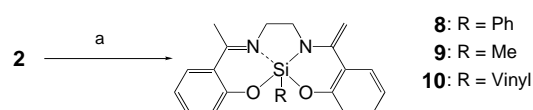


vierzählige Liganden für die Synthese hochkoordinierter Si-Komplexe wie **4**, **5** und **7**.<sup>[4]</sup> Die Si-gebundenen Chloratome in **5** lassen sich z. B. durch Umsetzung mit  $\text{ZnF}_2$  gegen Fluoratome austauschen ( $\rightarrow$  **6**, Schema 1). Die sechsfache Koordination in **6** ist durch Kristallstrukturanalyse belegt.<sup>[4]</sup>

Bei den methyl- und ethylsubstituierten Liganden **2** und **3** kann anders als bei  $\text{H}_2\text{Salen}$  ( $N,N'$ -Bis(salicyliden)ethylenediamin) **1** eine Imin-Enamin-Tautomerie vorliegen. Die Enamin-Strukturen von **2** und **3** wurden aber in Komplexen mit Übergangsmetallionen noch nicht beschrieben. Zu unserer Überraschung waren erstere nun in den Si-Komplexen **8–10** (Schema 2) nachweisbar, die fünffach koordinierte Si-Atome enthalten. Die Synthese dieser neuen Klasse von Enamin-Komplexen gelingt durch den Zusatz von Diethylamin als Base bei der Umsetzung der Chlorsilane  $\text{PhSiCl}_3$ ,  $\text{MeSiCl}_3$  oder  $\text{VinylSiCl}_3$  mit den beiden Liganden **2** und **3**. Die Triebkräfte für die ungewöhnliche, offensichtlich durch



Schema 1. Synthesen von Si-Salen-Komplexen mit sechsfach koordiniertem Si-Atom. a)  $\text{NaOH}/\text{Pr}/\text{PrOH}$ ; b)  $\text{PhSiCl}_3/\text{PrOH}/88^\circ\text{C}$ ; c)  $\text{SiCl}_4/\text{THF}/65^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ; d)  $\text{ZnF}_2/\text{THF}/65^\circ\text{C}/1\text{ h}$ ; e) 1)  $\text{NaOMe}/\text{THF}/\text{MeOH}$ , 2) Hexan; f)  $\text{PhSiCl}_3/\text{THF}/30\text{ min}$ .



Schema 2. Synthese von Si-Komplexen mit fünffach koordiniertem Si-Atom und Enamin-funktionalisierten Salen-Liganden. a)  $\text{RSiCl}_3/\text{Et}_2\text{NH}/\text{THF}/65^\circ\text{C}/2.5\text{ h}$ .

die Hyperkoordination am Si-Atom geförderte  $\text{HCl}$ -Abspaltung dürften sowohl die hohe Basizität des Amins als auch die geringe Löslichkeit des entstehenden Ammoniumsalzes  $\text{NH}_2\text{Et}_2\text{Cl}$  sein.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Komplexe **8** und **9**<sup>[5]</sup> belegen klar das Vorliegen des Enamin-Strukturelements. Die Strukturen dieser beiden Verbindungen sind einander ähnlich, abgesehen von Unterschieden in der Molekülkonformation, die durch die verschiedenen Substituenten am Si-Atom hervorgerufen werden. Deshalb wird hier nur die Struktur von **9** beschrieben (Abbildung 1). **9** enthält ein fünffach koordiniertes Si-Atom, das vom dreifach

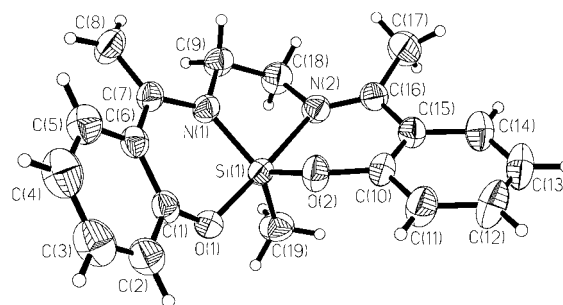


Abbildung 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Si}(1)-\text{O}(2)$  1.683(2),  $\text{Si}(1)-\text{O}(1)$  1.713(2),  $\text{Si}(1)-\text{N}(1)$  1.756(2),  $\text{Si}(1)-\text{C}(19)$  1.858(3),  $\text{Si}(1)-\text{N}(2)$  2.017(2),  $\text{O}(1)-\text{C}(1)$  1.341(3),  $\text{O}(2)-\text{C}(10)$  1.349(3),  $\text{N}(1)-\text{C}(7)$  1.394(3),  $\text{N}(1)-\text{C}(9)$  1.466(3),  $\text{N}(2)-\text{C}(16)$  1.284(4),  $\text{N}(2)-\text{C}(18)$  1.459(3),  $\text{C}(7)-\text{C}(8)$  1.343(4),  $\text{C}(16)-\text{C}(17)$  1.509(4);  $\text{O}(2)-\text{Si}(1)-\text{O}(1)$  91.59(9),  $\text{O}(2)-\text{Si}(1)-\text{N}(1)$  120.1(1),  $\text{O}(1)-\text{Si}(1)-\text{N}(1)$  95.2(1),  $\text{O}(2)-\text{Si}(1)-\text{C}(19)$  114.7(1),  $\text{O}(1)-\text{Si}(1)-\text{C}(19)$  94.2(1),  $\text{N}(1)-\text{Si}(1)-\text{C}(19)$  124.0(1),  $\text{O}(2)-\text{Si}(1)-\text{N}(2)$  88.2(1),  $\text{O}(1)-\text{Si}(1)-\text{N}(2)$  176.64(9),  $\text{N}(1)-\text{Si}(1)-\text{N}(2)$  82.0(1),  $\text{C}(19)-\text{Si}(1)-\text{N}(2)$  88.9(1).

[\*] Prof. Dr. G. Roewer, Dipl.-Chem. J. Wagler, Dr. U. Böhme  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Leipziger Straße 29, 09596 Freiberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 3731-39-4058  
E-mail: gerhard.roewer@chemie.tu-freiberg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

deprotonierten Salen-Liganden **2** umgeben ist. Das Si-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Atome O(1) und N(2) bilden die Achse der Bipyramide mit einem O(1)-Si(1)-N(2)-Winkel von 176.64(9)°. Die Atome N(1), O(2) und C(19) liegen in der Äquatorebene der Bipyramide. Die Summen der Bindungswinkel an den beiden Stickstoffatomen betragen jeweils 360°. Die Atome N(1) und N(2) sind demnach sp<sup>2</sup>-hybridisiert. Der Abstand zwischen C(7) und C(8) ist mit 1.343(4) Å deutlich kürzer als der zwischen C(16) und C(17) (1.509(4) Å) und liegt in einem für C=C-Doppelbindungsabstände üblichen Bereich. Außer den beiden O-Atomen des Liganden wurde unter Bildung eines Si-stabilisierten Enamins auch das Kohlenstoffatom C(8) deprotoniert. Dies hat Konsequenzen für die Struktur des gesamten Moleküls: Der Abstand zwischen den Atomen C(7) und N(1) des Enamins (1.394(3) Å) ist größer als der zwischen den Atomen C(16) und N(2) der Imingruppe (1.284(4) Å). Die Länge der Si(1)-N(2)-Bindung ist um 0.26 Å gegenüber der Länge der Si(1)-N(1)-Bindung gestreckt. Die Anordnung der chiralen Moleküle im Kristall ist in Einklang mit der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>. Bei der Kristallisation bilden sich Konglomerate, d.h., der untersuchte Kristall enthält nur ein Enantiomer der Verbindung. Die absolute Konfiguration dieses Moleküls wurde bestimmt.<sup>[6]</sup>

Die in Tabelle 1 angegebenen <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen der gelösten Komplexe sprechen ebenfalls für die fünffache Koordination des Si-Atoms. Bei den Komplexen mit **3** als Ligand hat das zur Imingruppe α-ständige C-Atom unterschiedliche Substituenten. Diese zu **8–10** analogen Komplexe

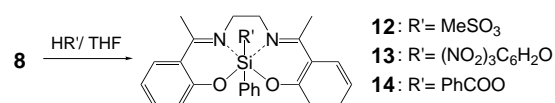
Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe mit fünffach koordiniertem Si-Atom.

	Ausb. [%]	Schmp. [°C] <sup>[a]</sup>	δ( <sup>29</sup> Si) [ppm] <sup>[b]</sup>
<b>8</b>	71	250	–115.8
<b>9</b>	73	189	–103.2
<b>10</b>	85	140	–117.0

[a] Die Schmelzpunkte der hydrolyseempfindlichen Komplexe **8–10** wurden in einer verschlossenen Glaskapillare unter Argon bestimmt. [b] Als Lösungsmittel wurde CDCl<sub>3</sub> verwendet. TMS diente als interner Standard.

bilden *E/Z*-Diastereomere, wie durch <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegt wurde. Formal könnten die Komplexe mit Enamin-Struktur und fünffach koordiniertem Si-Atom durch eine 1,4-Eliminierung von HCl aus primär entstandenen Verbindungen mit sechsfach koordiniertem Si-Atom gebildet worden sein. **8** konnte aus **7** auch durch HCl-Eliminierung mittels Et<sub>2</sub>NH oder Et<sub>3</sub>N hergestellt werden. Daher sollte die Umkehrung dieses Prozesses möglich sein: die Addition H-acider Moleküle an Si-Komplexe mit fünffach koordiniertem Si-Atom. D.h., Si-Verbindungen mit fünffach koordiniertem Si-Atom sollten als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Komplexen mit sechsfach koordiniertem Si-Atom nutzbar sein. Die Triebkraft für diese Brønsted-Säure-Addition dürfte wesentlich durch die Acidität der zu addierenden Moleküle HR' (R'=MeSO<sub>3</sub>, (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, PhCOO) bestimmt sein. Hinzu kommt bei der Verwendung O-H-acider Moleküle ein signifikanter Energieeffekt durch die Bildung

zusätzlicher, energetisch günstiger Si-O-Bindungen. Tatsächlich reagieren die Komplexe mit fünffach koordiniertem Si-Atom mit Pikrinsäure, Methansulfonsäure und Benzoessäure unter 1,4-Addition. Mit **8** als Edukt entstanden die in THF schwerlöslichen Komplexe **12–14** (Schema 3).



Schema 3. Synthese von Si-Salen-Komplexen mit sechsfach koordiniertem Si-Atom.

Die sechsfache Koordination der Si-Atome im Festkörper wird durch die Hochfeldlage der Signale im <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum zweifelsfrei bewiesen (siehe Tabelle 2). Für die Annahme, dass bei der Säureaddition zunächst eine Protonierung des Liganden eintritt, spricht das Ergebnis der

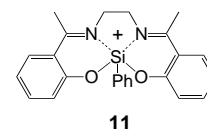
Tabelle 2. Ausbeuten und <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe mit sechsfach koordiniertem Si-Atom.

	THF-Gehalt <sup>[a]</sup> [Äquiv.]	Ausb. [%]	δ( <sup>29</sup> Si) [ppm]
<b>12</b>	0.5	89	–174.3
<b>13</b>	2	72	–173.5
<b>14</b>	1	65	–186.5

[a] Der THF-Gehalt der isolierten Feststoffe wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt und steht in Einklang mit den Ergebnissen der Elementaranalysen dieser Verbindungen.

ESI-MS-Analyse (**8** in THF, Ameisensäure, Kationenmodus), das die Bildung des Kations **11** (*m/z* = 398) belegt. Prinzipiell verläuft die Säureaddition schnell und mit großen Ausbeuten.

Sie scheint deshalb eine günstige Synthesealternative zur Einführung der entsprechenden Säureanionen zum Aufbau der Komplexe **12–14** durch eine nucleophile Substitution zu sein.



## Experimentelles

Die Synthesen von **2** und **3** wurden nach Lit. [7] durchgeführt.

**8**: Zu einer Lösung von **2** (10.0 g, 33.8 mmol) und NHEt<sub>2</sub> (13.0 g, 178.1 mmol) in trockenem THF (400 mL) wurde tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur PhSiCl<sub>3</sub> (7.5 g, 35.5 mmol) gegeben. Sofort begann NHEt<sub>2</sub>·HCl auszufallen. Nach 2.5 h Rühren unter Rückfluss wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht im Kühlschrank (ca. 8 °C) aufbewahrt. Danach wurde das Hydrochlorid abfiltriert und die klare gelbe Lösung eingedampft. **8** kristallisierte bei Raumtemperatur in Form hellgelber Kristalle; die Kristallisation dauerte mehrere Tage. Das Produkt wurde mit einer G3-Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9.5 g (23.9 mmol, 71 %); Schmp. 250 °C; <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz): δ = –115.8 (CDCl<sub>3</sub>); δ = –117.1 ([D<sub>6</sub>]DMSO); <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR (60 MHz): δ = –116.1; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.38–4.03 (3m, 2H, 1H, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.16 (s, 1H, (Z)-C=CH<sub>2</sub>), 4.63 (s, 1H, (E)-C=CH<sub>2</sub>), 6.75–7.60 (m, 13H, Aryl); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.1 (CH<sub>3</sub>), 45.8, 46.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 85.5 (=CH<sub>2</sub>), 119.1, 119.7, 119.8, 120.5, 122.7, 125.7, 126.0, 128.4, 128.9, 135.2, 151.7, 154.4 (Salen-Aryl), 158.4 (=C–N), 168.8 (C=N), 127.3, 128.2, 131.9, 141.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); IR (KBr): ν̃ = 1620 cm<sup>–1</sup> (C=N).

**9** und **10** wurden analog zu **8** synthetisiert. Die Produkte wurden durch Zusatz von *n*-Hexan zum eingedampften Filtrat (**9**) oder durch Fällung mit *n*-Hexan (**10**) als Feststoffe gewonnen. **9**:  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -103.2$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.03$  (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.46 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 3.35–4.05 (3m, 2H, 1H, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.10 (s, 1 H, (Z)-C=CH<sub>2</sub>), 4.56 (s, 1 H, (E)-C=CH<sub>2</sub>), 6.75–7.60 (m, 8 H, Aryl);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.6$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 17.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 46.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 85.8 (=CH<sub>2</sub>), 119.1, 119.6, 119.8, 120.4, 122.8, 125.8, 126.9, 128.3, 128.8, 134.9, 151.8, 154.2 (Salen-Aryl), 158.1 (=C–N), 167.6 (C=N); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ : C 67.83, H 5.99, N 8.33; gef.: C 67.69, H 6.30, N 8.07. **10**:  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -117.0$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.51$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35–4.03 (3m, 2H, 1H, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.13 (s, 1 H, (Z)-C=CH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 1 H, (E)-C=CH<sub>2</sub>), 6.75–7.60 (m, 8 H, Aryl), 5.60–5.75 (m, 3 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 46.3, 46.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 86.1 (=CH<sub>2</sub>), 119.1, 119.7, 120.3, 120.4, 122.6, 125.8, 126.4, 128.3, 128.8, 135.0, 151.7, 154.4 (Salen-Aryl), 158.1 (=C–N), 168.7 (C=N), 132.7, 138.4 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ : C 68.93, H 5.78, N 8.04; gef.: C 67.85, H 6.41, N 6.99.

**12, 13, 14**: Zu einer Lösung von **8** (ca. 1 g) in THF (ca. 40 mL) wurde bei etwa 30 °C die stöchiometrische Menge der entsprechenden Säure ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), gelöst in wenig THF, tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die Verbindungen fielen aus und wurden über eine G3-Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. **12** und **14** schmelzen ab etwa 200 °C unter deutlicher Braunfärbung/Zersetzung oder zersetzen sich ohne zu schmelzen. **13** schmilzt bei 106 °C. **12**: Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ : C 61.11, H 5.70, N 5.28; gef.: C 59.80, H 5.76, N 5.66;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 19.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 46.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 174.7, 159.2, 150.3, 136.0, 133.0, 130.4, 126.4, 126.2, 120.9, 119.5, 119.2 ppm. **13**: Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{Si}$ : C 59.13, H 5.35, N 9.07; gef.: C 59.12, H 5.24, N 9.03;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 19.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 46.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 174.7, 160.7, 159.2, 150.4, 141.8, 136.1, 133.0, 130.4, 126.4, 126.2, 125.1, 124.1, 120.9, 119.6, 119.2 ppm. **14**: Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ : C 70.92, H 6.12, N 4.73; gef.: C 71.52, H 5.65, N 5.38;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 18.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 45.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 172.0, 161.1, 158.2, 134.7, 133.4, 129.7, 127.1, 126.4, 125.2, 120.6, 120.1, 117.5 ppm.

Eingegangen am 7. November 2001 [Z18181]

- [1] R. Tacke, M. Mallak, R. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2401–2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2339–2341; R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 221–273; I. S. Ignatyev, H. F. Schäfer III, *Organometallics* **2001**, *20*, 3113–3121; R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The chemistry of organic silicon compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, **1989**, S. 1241–1288; D. Kost, I. Kalikhman in *The chemistry of organic silicon compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 1339–1446.
- [2] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448; I. El-Sayed, Y. Hatanaka, S. Onozawa, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3597–3598.
- [3] I. Kalikhman, S. Krivosos, L. Lameyer, D. Stalke, D. Kost, *Organometallics* **2001**, *20*, 1053–1055; V. Kingston, B. Gostevski, I. Kalikhman, D. Kost, *Chem. Commun.* **2001**, 1272–1273; I. Kalikhman, O. Girshberg, L. Lameyer, D. Stalke, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4709–4716; N. Kano, F. Komatsu, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10778–10779.
- [4] F. Mucha, J. Haberecht, U. Böhme, G. Roewer, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 117–132; F. Mucha, U. Böhme, G. Roewer, *Chem. Commun.* **1998**, 1289–1290; M. S. Singh, P. K. Singh, *Main Group Met. Chem.* **2000**, *23*, 183–188.
- [5] Röntgenstrukturanalysen: Die Messungen wurde mit einem ENRAF-NONIUS-CAD4-Diffraktometer durchgeführt. Lösung der Strukturen mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert. Lösung und Verfeinerung der Strukturen gegen  $F^2$  mit den Programmen SHELXS-86 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986**) und SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). **9**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ ,  $M_r = 336.46$ , gelbes Prisma,  $0.4 \times$

$0.3 \times 0.3$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 6.734(1)$ ,  $b = 11.540(6)$ ,  $c = 11.051(5)$  Å,  $\beta = 98.77(1)^\circ$ ,  $V = 848.7(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.317$  g cm<sup>−3</sup>,  $F(000) = 356$ ,  $\mu = 1.330$  mm<sup>−1</sup>, keine Absorptionskorrektur,  $Z = 2$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $T = 293$  K,  $\omega/2\theta$ -Scans, 6769 gemessene Reflexe ( $-8 \leq h \leq 7$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ ), 3508 unabhängige und 3182 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 219 Parameter,  $R = 0.0596$ ,  $wR_2 = 0.1280$  (alle Reflexe), Restelektronendichte 0.529 und  $-0.303$  e Å<sup>−3</sup>, Flack-Parameter 0.00(3). **8**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ ,  $M_r = 398.53$ , blassgelber Kristall,  $0.6 \times 0.4 \times 0.4$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 8.795(1)$ ,  $b = 11.491(1)$ ,  $c = 10.739(1)$  Å,  $\beta = 112.90(2)^\circ$ ,  $V = 999.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.324$  g cm<sup>−3</sup>,  $F(000) = 420$ ,  $\mu = 1.219$  mm<sup>−1</sup>, keine Absorptionskorrektur,  $Z = 2$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $T = 293$  K,  $\omega/2\theta$ -Scans, 5022 gemessene Reflexe ( $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-6 \leq k \leq 14$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ ), 2517 unabhängige und 2108 beobachtete Reflexe mit  $I > 4\sigma(I)$ , 271 Parameter,  $R = 0.0533$ ,  $wR_2 = 0.1013$  (alle Reflexe), Restelektronendichte 0.348 und  $-0.231$  e Å<sup>−3</sup>, Flack-Parameter  $-0.04(4)$ . CCDC-171307 (**9**) und CCDC-165814 (**8**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

[6] Die Messung wurde mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt, 1661 Friedel-Paare gemessen (89.9%), Flack-Parameter 0.00(3).

[7] P. Pfeiffer, E. Breit, E. Lübke, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 503, 127.

## Modulare Bausteine für die Aminosäure-Erkennung in Peptiden

Mark Wehner und Thomas Schrader\*

Die selektive molekulare Erkennung kurzer Peptidsequenzen ist von fundamentaler Bedeutung für viele natürliche Regulationsprozesse. So bindet das natürliche Antibiotikum Vancomycin fest an das C-terminale D-Ala-D-Ala-Fragment in Peptiden, die in Bakterien für die Zellwand-Biosynthese genutzt werden,<sup>[1]</sup> und zahlreiche Zell-Zell-Erkennungsprozesse beruhen auf der Erkennung der RGD-Sequenz.<sup>[2]</sup>

Bei den ersten Versuchen zur Nachahmung der natürlichen hochwirksamen Peptidwirte durch künstliche Strukturen wurde die konformative Freiheit des Wirtmoleküls durch Bildung einer Spalte (Rebek et al.), eines Makrocyclus (Still et al.) oder sogar eines Hohlraums (Still et al.) beschränkt; die spezifischen Haftgruppen stammten oft aus (nicht)natürlichen Aminosäuren.<sup>[3]</sup> Mehrere Arbeitsgruppen haben Rezeptormoleküle für wichtige Sekundärstrukturen geschaffen, die in Peptiden und Proteinen auftreten. So können  $\alpha$ -helicale<sup>[4]</sup> und  $\beta$ -Faltblatt<sup>[5]</sup>-Bereiche von Polypeptiden durch synthetische Liganden mit einem komplementären Wasserstoffbrückendonor- und acceptormuster erkannt werden. In den letzten Jahren wurde durch Methoden der kombinatorischen Chemie ein beachtlicher Fortschritt erreicht.<sup>[6]</sup>

[\*] Prof. Dr. T. Schrader, M. Wehner  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-28-28917  
E-mail: [schrader@mail.uni-marburg.de](mailto:schrader@mail.uni-marburg.de)