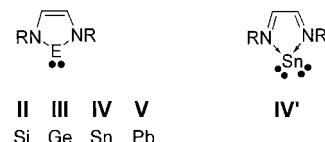


- [3] a) M. Terrones, W. Kuang Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 189, zit. Lit.; b) P. M. Ajayan, O. Z. Zhou, *Top. Appl. Phys.* **2001**, *80*, 391.
- [4] a) D. Ugarte, *Carbon* **1995**, *33*, 989; b) V. L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, A. V. Okotrub, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 397.
- [5] M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 153.
- [6] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2066.
- [7] a) C. Kuhrs, Y. Arita, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2001**, *14*, 111; b) J. A. Maciá, D. C. Amorós, A. L. Solano, *Proceedings of the Reunión de la Sociedad Española de Catalysis*, **2001**, S. 97–98.
- [8] a) Ein detaillierter Vergleich der katalytischen Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Kohlenstofftypen wird in einer folgenden Veröffentlichung präsentiert. b) Durch Lagerung und beim Transport zur XPS-Kammer an der Luft wird zusätzlich Wasser adsorbiert.
- [9] G. Emig, H. Hofmann, *J. Catal.* **1983**, *84*, 15.
- [10] F. Cavani, F. Trifiro, *Appl. Catal. A* **1995**, *133*, 219.
- [11] a) R. P. Vidano, D. B. Fishbach, L. J. Willis, T. M. Loehr, *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 423; b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139; c) Y. Kawashima, G. Katagiri, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 10053.
- [12] D. Espinat, H. Dexpert, E. Freund, G. Martino, M. Couzi, P. Lespade, F. Cruege, *Appl. Catal.* **1985**, *16*, 343.
- [13] a) H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8116; b) M. Voll, H. P. Boehm, *Carbon* **1971**, *9*, 481.
- [14] G. E. Vrieland, *J. Catal.* **1988**, *111*, 14.
- [15] R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 138–191.
- [16] C. Pham-Huu, N. Keller, V. V. Roddatis, G. Mestl, R. Schlögl, M. J. Ledoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 514.
- [17] a) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343; b) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, Sh. K. Shaikhutdinov, Yu. V. Butenko, *Carbon* **1994**, *32*, 873.

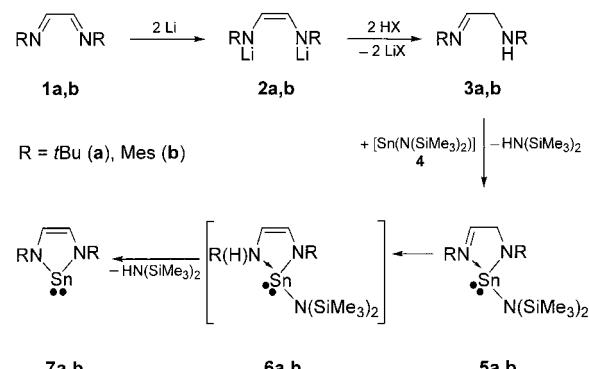
(Arduengo-Carbenen) **I** durch mesomere Wechselwirkungen mit den π -Elektronen der beiden Stickstoffatome und der C=C-Doppelbindung effizient stabilisiert wird,^[2] führte zur Isolierung von analogen Silylenen **II**^[3] und Germylenen **III**^[4] (Schema 1). Obwohl divalente Verbindungen von Elementen



Schema 1.

in der Reihe C → Pb zunehmend stabiler werden sollten, sind Homologe von **I** mit Zinn (**IV**) und Blei (**V**) – mit Ausnahme einiger anellierter 1,3,2 λ^2 -Diazastannole^[5] – bislang unbekannt.^[6] Wir berichten hier über die Herstellung und erste Studien zur Reaktivität von monocyclischen 1,3,2 λ^2 -Diazastannolen **IV**. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Chemie dieser Verbindungen in einigen Punkten deutlich von der leichteren Homologen **I**–**III** abweicht.

λ²-Diazagermole **III** und anellierte λ²-Diazastannole sind durch Metathese von dilithiierten Diazadienen oder α -Phenyldiamiden mit GeCl₂·Dioxan bzw. SnCl₂ zugänglich.^[4, 5] Analoge Reaktionen von SnCl₂ mit den Dilithiumdiamiden **2a**, **b** (Schema 2) schlugen fehl.^[7] Die gewünschten



Schema 2.

monocyclischen Diazastannole **7a**, **b** wurden jedoch durch Transaminierung der α -Aminoaldimine **3a**, **b**^[8] mit [Sn(N(SiMe₃)₂)₂] **4** bei 40–45 °C in unpolaren Lösungsmitteln erhalten. Der Mechanismus für die Bildung von **7a**, **b** kann durch eine mehrstufige Reaktionsfolge beschrieben werden (Schema 2): Die Kondensation von **3a**, **b** mit **4** liefert zunächst die Stannylen **5**, aus denen dann unter 1,3-H-Verschiebung unter Eliminierung von HN(SiMe₃)₂ die Endprodukte **7a**, **b** entstehen, die nach Aufarbeitung als lufempfindliche und verhältnismäßig thermolabile Feststoffe isoliert werden. Der NMR-spektroskopische Nachweis des Intermediats **5a** stützt diesen Mechanismusvorschlag.^[9, 10]

Die Konstitution der Diazastannole **7a**, **b** ergibt sich zweifelsfrei aus analytischen und spektroskopischen Daten. Bemerkenswert ist die Abschirmung der ¹¹⁹Sn-NMR-Signale ($\delta^{(119)\text{Sn}} = 237$ ppm (**7a**); 259 ppm (**7b**); zum Vergleich

Zinn-Analoga von Arduengo-Carbenen: Synthese von 1,3,2 λ^2 -Diazastannolen und Transfer von Sn-Atomen zwischen einem 1,3,2 λ^2 -Diazastannol und einem Diazadien**

Timo Gans-Eichler, Dietrich Gudat* und
Martin Nieger

Die Entdeckung von langlebigen, in präparativem Maßstab isolierbaren Carbenen hat nicht nur zu einer stürmischen Entwicklung der Carbenchemie geführt,^[1] sondern stimulierte auch Untersuchungen zur Synthese von Carbenhomologen mit schwereren Elementen der Gruppe 14. Die Beobachtung, dass das divalente Kohlenstoffatom in Imidazoyl-Carbenen

[*] Prof. Dr. D. Gudat, Dipl.-Chem. T. Gans-Eichler, Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5327
E-mail: dgudat@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Teile davon wurden als Poster auf der Jahrestagung Chemie 2001 der GDCh präsentiert.

benzanellierte Systeme: $\delta^{(119)\text{Sn}} = 269 - 455 \text{ ppm}$;^[5] acyclische Sn^{II}-Amide: $\delta^{(119)\text{Sn}} \approx 750 \text{ ppm}$ ^[5]). Analoge Effekte treten auch bei Verbindungen vom Typ **I** und **II**^[1, 3, 11] und bei Diazaphospholenium-Kationen^[12] auf. Sie wurden der energetischen Anhebung des π^* -Orbitals und der damit verbundenen Blauverschiebung des n- π^* -Übergangs aufgrund der π -Konjugation zugerechnet.^[11, 12] Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[13] von **7b** (Abbildung 1) zeigt, dass

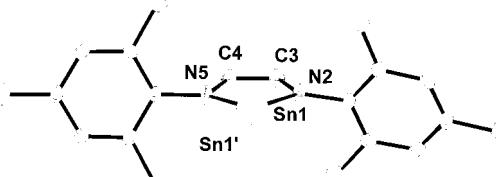
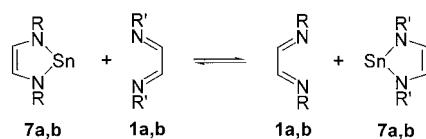


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7b** im Kristall (Thermalellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Das Sn-Atom ist über zwei Lagen fehlgeordnet (relative Besetzung Sn1:Sn1' 60:40); wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn1-N2 2.084(3), Sn1-N5 2.102(3), N2-C3 1.378(5), C3-C4 1.356(6), C4-N5 1.378(5), N2-Sn1-N5 77.63(13).

im Kristall, anders als im λ^2 -Benzo-Diazastannol [1,2-C₆H₄(NCH₂tBu)₂Sn] **8**,^[5a] isolierte Moleküle ohne intermolekulare Kontakte vorliegen. Die C3/C4- und N2/N5-Atome des Fünfrings liegen in einer Ebene, während das Sn-Atom in einer Split-Lage ober- und unterhalb dieser Ebene gefunden wird.^[14] Wir interpretieren diesen Befund so, dass im Kristall zwei überlagerte fehlgeordnete Moleküle mit flachen Briefumschlagkonformationen vorliegen. Die C3-N2/C4-N5-(1.378(5) Å) und C3-C4-Abstände im Ring (1.356(6) Å) ähneln denen in **II** und **III**^[3, 4] und liegen zwischen den Bindungslängen reiner Einfach- und Doppelbindungen. Die Sn1-N-Abstände (2.084(3), 2.102(3) Å) sind größer und der N-Sn1-N-Winkel (77.63(13)°) ist etwas kleiner als in **8** (Sn-N 2.051(5), 2.067(5) Å, N-Sn-N 78.5(2)°).^[5a]

7a, b sind ausgesprochen thermolabil und zerfallen bereits bei 60°C in einer cheletropen Reaktion zu den Diazadienen **1a, b** und Sn.^[15] Im Unterschied zu **I–III** werden mit [Ni(CO)₄], [W(CO)₅(C₈H₁₆)] oder [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] keine Stannylenkomplexe gebildet. Die bei Zugabe von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) im Überschuss beobachtete Verschiebung des $\delta^{(119)\text{Sn}}$ -Signals ($\Delta\delta^{(119)\text{Sn}} = -26 \text{ ppm}$ (**7b**)) ist mit der Bildung von Donor/Acceptor-Addukten in Einklang^[5a] und lässt den Schluss zu, dass **7a, b** – ähnlich wie **8**^[5a] – als Lewis-Säuren reagieren können.^[16]

Bei der Umsetzung von **7a** und **7b** mit **1b** bzw. **1a** wurde ein überraschendes Verhalten festgestellt, das bei **I–III** und **8** bisher nicht beobachtet wurde. Es findet, anders als bei Silylenen **II**, keine oxidative Addition statt,^[17] sondern eine Metathese unter Bildung der komplementären λ^2 -Diazastannole und Diazadiene, die NMR-spektroskopisch identifiziert wurden (Schema 3). Ein experimenteller Nachweis für den direkten Transfer eines Sn-Atoms von einem Diazastannol auf ein Diazadien gelang bei der „entarteten“ Metathese zwischen **7b** und **1b**: Das Auftreten intensiver Austauschsignale in ¹H-EXSY-NMR-Spektren beweist, dass der Austausch zwischen den Reaktanten reversibel ist und schon bei 30°C mit merklicher Geschwindigkeit ohne Beteiligung weiterer detektierbarer Intermediate abläuft (Abbildung 2).



Schema 3. Sn-Transfer zwischen 1,3,2- λ^2 -Diazastannolen und Diazadienen mit unterschiedlichen (R = tBu, R' = Mes) und gleichen (R = R' = Mes) Substituenten; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

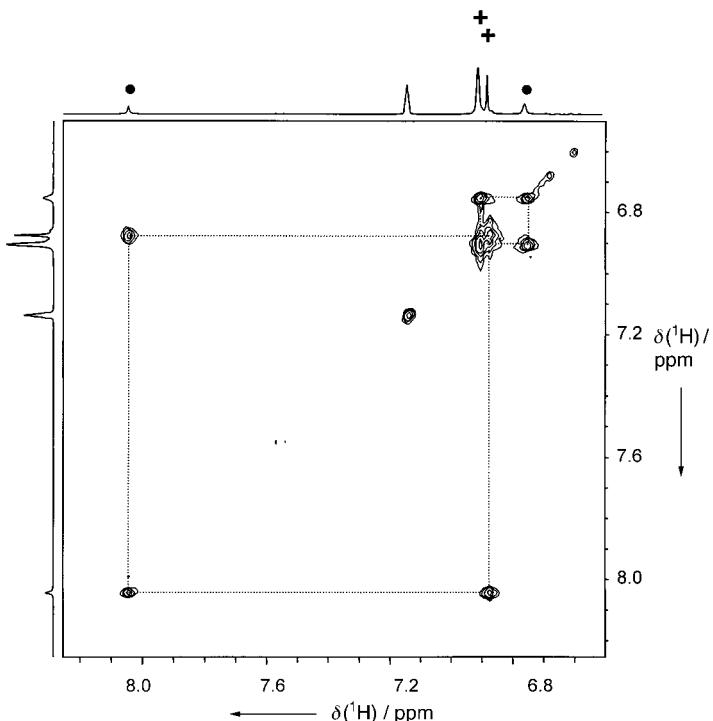


Abbildung 2. Ausschnitt aus einem gradientenselektierten ¹H-EXSY-NMR-Spektrum (300 MHz, C₆D₆, 30°C, Mischzeit 0.5 s, ¹H-Spektren als Projektionen, nur positive Konturen) einer Mischung aus **1b** und **7b**. Die markierten Signale werden den NCH- und C₆H₂Me₃-Wasserstoffatomen in **1b** (●) und **7b** (+) zugeordnet. Die sichtbaren Kreuzsignale belegen den intermolekularen Austausch zwischen beiden Reaktanten.

Um die ungewöhnliche Reaktivität von **7a, b** besser zu verstehen, führten wir quantenchemische Studien an den Modellverbindungen **IV-H** (R = H) und **IV-Ar** (R = 2,6-Me₂C₆H₃) durch.^[18] Eine Energieminimierung der Molekülstrukturen ergab planare Fünfringe mit ähnlichen Bindungslängen (**IV-Ar**: Sn-N 2.116, N-C 1.382, C-C 1.374 Å) wie in **7b** im Kristall. NBO-Populationsanalysen^[19] der Kohn-Sham-Orbitale ergeben einen hohen s-Charakter (**IV-H**: 88%) des freien Elektronenpaares am Sn-Atom, der die schwache Nucleophilie von **7a, b** erklärt. Die Besetzung (**IV-H**: n[p^π(Sn)] 0.57) des p^π(E)-Orbitals senkrecht zum C₂N₂E-Ring kommt der in **I** nahe und ist höher als in **II** und **III** (n[p^π(E)] = 0.62 (**I**), 0.48 (**II**), 0.53 (**III**); R = H). Dies deutet darauf hin, dass das divalente Sn-Atom in **IV** effektiver π -stabilisiert wird als die Si- und Ge-Atome in **II** bzw. **III**.^[11] Ein Vergleich der Wiberg-Bindungsindices (WBIs) und der Atombeiträge zu den lokalisierten σ (E-N)-Orbitalen in der Reihe **I**–**IV** zeigt, dass die Bindungsordnungen der kovalenten E-N-Bindungen kontinuierlich abnehmen und die Polarität der σ -Bindungen steigt.^[20] Zusammen implizieren beide Befunde eine zunehmende Schwächung der E-N- σ -

Bindungen in der Reihe **I**–**IV** und lassen für **IV** auf eine elektronische Polarisierung im Sinn der „chelated atom“ Resonanzstruktur **IV'**^[21] schließen (Schema 1), aus der die hohe Neigung von **7a, b** zum cheletropen Zerfall unmittelbar ersichtlich wird.

Unter der Annahme, dass der Transfer eines Sn-Atoms von einem Diazastannol auf ein Diazadien über einen assoziativen Mechanismus verläuft, modellierten wir die Wechselwirkung von **IV-H** mit dem Diazadien $\text{HN}=\text{CHCH}=\text{NH}$ **VI-H**. Auf der Energiehyperfläche wurden zwei stationäre Zustände lokalisiert, von denen **VIII-H** ($\Delta E + \text{zpe} = +1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf **IV-H + VI-H**) nach Frequenzanalyse einem lokalen Minimum und **VII-H** ($\Delta E + \text{zpe} = +5 \text{ kcal mol}^{-1}$) einem Übergangszustand zwischen **VIII-H** und getrennten Molekülen **IV-H** und **VI-H** zugeordnet wurde (Abbildung 3). Das Addukt **VIII-H**, das formal dem Produkt der oxidativen

Experimentelles

3a: Eine Lösung von frisch bereitetem **2a** (0.11 mol)^[3, 17] in 250 mL THF wurde bis zur vollständigen Entfärbung mit festem $\text{Et}_3\text{N}\text{HCl}$ versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Hexan gewaschen und in wenig Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Einengen des Filtrats erhielt man einen farblosen Feststoff der Zusammensetzung **1a**·LiCl (Schmp. 80 °C, Ausbeute 30%), der für die Folgereaktionen verwendet wurde. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.11$ (s, 9 H; $t\text{Bu}$), 1.17 (s, 9 H; $t\text{Bu}$), 1.32 (br. s, 1 H; NH), 3.36 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.4, 7.3 \text{ Hz}$; NCH_2), 7.67 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.4 \text{ Hz}$, 1 H; N = CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3230$ (NH), 1674 (C=N) cm^{-1} .

3b: Eine Lösung von frisch bereitetem **2a** (70 mmol)^[3, 17] in 150 mL THF und 140 mmol wasserfreies EtOH wurden gleichzeitig zu 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Nach der Beendigung der Reaktion wurde die Mischung zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit 50 mL Hexan aufgenommen. Ausgefallenes LiOEt wurde abfiltriert und das Produkt bei -2°C auskristallisiert (Ausbeute 45%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.01$ (m, 6 H; CH_3), 2.16 (m, 3 H; CH_3), 2.19 (m, 3 H; CH_3), 2.27 (m, 6 H; CH_3), 3.62 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.2, 5.2 \text{ Hz}$; NCH_2), 4.73 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.2 \text{ Hz}$, 1 H; NH), 6.78 (m, 1 H; Mes-CH), 6.79 (m, 1 H; Mes-CH), 7.22 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$; N = CH); MS (EI, 12 eV): m/z (%): 294 (90) [M^+]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3350$ (NH), 1666 (C=N) cm^{-1} .

7a, b: Eine Lösung von **3a** oder **3b** (1.7 mmol) in 10 mL Toluol (**3a**) oder Hexan (**3b**) und **4** (1.7 mmol) in wenig Hexan wurde 2 h bei 40–45 °C gerührt. Die erhaltene rote Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Trockne (**3a**) bzw. bis zum Ausfallen eines dunkelroten Feststoffs (**3b**) eingeengt. Die Rohprodukte wurden aus wenig Hexan umkristallisiert (Ausbeute 35% (**7a**), 50% (**7b**)); zufrieden stellende Elementaranalysen; **7a:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.41$ (s, 18 H; $t\text{Bu}$), 7.44 (s, 2 H, $^3J(^{19}\text{Sn},\text{H}) = 8 \text{ Hz}$; NCH); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$: $\delta = 33.9$ (CH_3), 56.7 (NC), 125.5 (NCH); $^{15}\text{N-NMR}$: $\delta = -111.9$; $^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = 237$; **7b:** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.22$ (m, 6 H; CH_3), 2.27 (m, 12 H; CH_3), 6.88 (s, 2 H, $^3J(^{19}\text{Sn},\text{H}) = 10 \text{ Hz}$; NCH), 6.89 (m, 4 H; Mes-CH); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$: $\delta = 18.5$ (CH_3), 20.9 (CH_3), 128.7 (NCH), 129.2 (m-C), 133.3 (p-C), 134.3 (o-C), 146.1 (i-C); $^{15}\text{N-NMR}$: $\delta = -135.0$; $^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = 259$; MS (EI, 16 eV): m/z (%): 408 (20) [M^+].

Eingegangen am 8. November 2001 [Z18189]

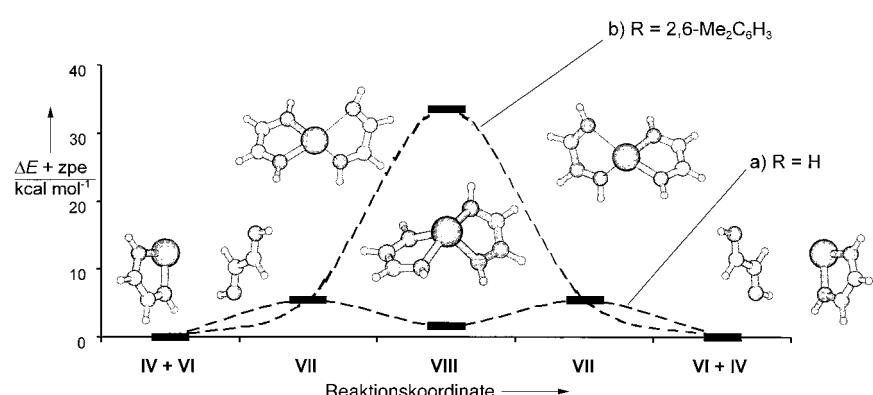


Abbildung 3. Berechnete Energieprofile^[15] für die Sn-Übertragung zwischen Diazadien (**VI-H**) und 1,3,2- λ^2 -Diazastannol (**IV-H**), und MOLDEN-Darstellungen^[23] der Molekülstrukturen von **VII-H** und **VIII-H**. Relative Energien der stationären Zustände: **VII**: 1.1 (R = H), 28.6 kcal mol⁻¹ (R = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$); **VIII**: 5.6 kcal mol⁻¹ (R = H).

Addition von **VI** an **IV** entspricht, hat eine ungewöhnliche Ψ -trigonal-bipyramidal Geometrie mit unterschiedlichen axialen (2.269 Å) und äquatorialen (2.157 Å) Sn-N-Bindungen. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit mit Sn^{II}-Amidinaten^[22] und anhand einer NBO-Populationsanalyse kann **VIII-H** formal als donorstabilisiertes Sn^{II}-Amid mit einem freien Elektronenpaar am Zinn beschrieben werden. Eine rechnergestützte Analyse zeigte, dass die oxidative Addition von **VI-H** an das Silylen **II** (R = H) stark exotherm ist ($\Delta E + \text{zpe} = -56.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und im Einklang mit den experimentellen Befunden^[17] eine D_{2d} -symmetrische Si^{IV}-Spiroverbindung mit verzerrt tetraedrischer Koordination am Silicium und vier gleich langen Si-N-Bindungen (1.724 Å) liefert. Die starke Abweichung von der tetraedrischen Koordination am Zinn in **VIII-H** hat vermutlich geometrische Ursachen, da der kleine Diazadienid-Bisswinkel die Kontraktion der endocyclischen und die Aufweitung der exocyclischen N-Sn-N-Winkel erzwingt. Dies dürfte der Hauptgrund dafür sein, dass die oxidative Addition von **VI-H** an **IV-H** (anders als im Fall von **II**) endotherm ist. Durch Einführung von 2,6-Me₂C₆H₃-Substituenten an den N-Atomen wird das entsprechende Addukt **VIII-Ar** wegen der höheren sterischen Überladung weiter destabilisiert ($\Delta E + \text{zpe} = 31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). **VIII-Ar** ist nun kein lokales Minimum, sondern der Übergangszustand bei der Sn-Übertragung.

- [1] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [2] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [3] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691.
- [4] a) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1485; b) O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron* **2001**, 20, 2215.
- [5] a) H. Braunschweig, B. Gehrrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1922; b) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 541.
- [6] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**.
- [7] Die Reaktionen liefern hauptsächlich unlösliche Feststoffe, die anhand von MAS-NMR-Studien ($\delta^{119}\text{Sn} = -590 \text{ ppm}$ (br.s); $\delta^{13}\text{C} = 164 \text{ ppm}$, CH-Signal einer koordinierten CH=N-Einheit) als polymere SnCl_2 -Diazadien-Addukte eingestuft wurden.
- [8] Verbindung **3a** wurde bis dahin nur als instabiles Intermediat beschrieben: H. tom Dieck, U. Verfürth, K. Diblitz, J. Ehlers, G. Fendesack, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 129.

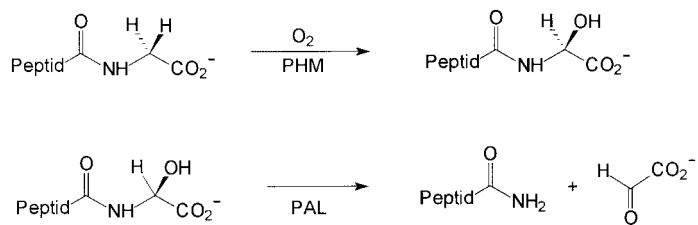
- [9] NMR-Daten (C_6D_6 , 30°C): 1H -NMR: $\delta = 0.37$ (s, 18H; SiMe₃), 1.06 (s, 9H; *t*Bu), 1.32 (s, 9H; *t*Bu), 3.86 (dd, $^2J(H,H) = 25$, $^3J(H,H) = 1.2$, $^3J(^{119}Sn,H) = 22$ Hz, 1H; CH₂), 4.50 (dd, $^2J(H,H) = 25$, $^3J(H,H) = 1.2$, $^3J(^{119}Sn,H) = 22$ Hz, 1H; CH₂), 7.43 (t, $^3J(H,H) = 1.2$, $^3J(^{119}Sn,H) = 25$ Hz, 1H; N=CH); ^{119}Sn -NMR: $\delta = 118$.
- [10] Die Reaktion von **3a** mit Pb(N(SiMe₃)₂)₂ lieferte neben HN(SiMe₃)₂ ein Produkt mit ähnlicher Konstitution wie **5a**, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (1H -NMR: $\delta = 0.38$ (s, 18H; SiMe₃), 1.05 (s, 9H; *t*Bu), 1.35 (s, 9H; *t*Bu), 4.51 (d, $^2J(H,H) = 25$, $^3J(^{207}Pb,H) = 32$ Hz, 1H; CH₂), 5.91 (d, $^2J(H,H) = 25$ Hz, 1H; CH₂), 8.08 (s, $^3J(^{207}Pb,H) = 56$ Hz, 1H; N=CH); ^{207}Pb -NMR: $\delta = 2590$), jedoch ohne weitere detektierbare Intermediate unter Bildung von **1a**, HN(SiMe₃)₂ und Pb zerfiel.
- [11] R. West, J. J. Buffy, M. Haaf, T. Müller, B. Gehrhus, M. F. Lappert, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1639.
- [12] a) D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414; b) M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41.
- [13] Kristallstrukturanalyse für **7b**: $C_{20}H_{24}N_2Sn$, $0.60 \times 0.40 \times 0.20$ mm, $M_r = 411.1$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.1282(2)$, $b = 10.3477(2)$, $c = 12.4490(3)$ Å, $\alpha = 92.12(1)$, $\beta = 104.45(1)$, $\gamma = 111.76(1)$, $V = 931.80(4)$ Å³, $Z = 2$, Mo_{Kα}-Strahlung ($\mu = 1.37$ mm⁻¹), $T = 123(2)$ K, $F(000) = 416$; Datensammlung: Nonius KappaCCD, 12237 Reflexe bis zu $2\theta_{max} = 50^\circ$, 3284 unabhängige Reflexe, $R_{int} = 0.048$; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467); Strukturverfeinerung (gegen F^2 , C,N-Atome anisotrop, Sn-Atom isotrop, H-Atome mit einem Reiter-Modell; SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**): empirische Absorptionskorrektur, 213 Parameter, 14 Restraints, $R(I > 2\sigma(I)) = 0.042$, $wR2$ (alle Daten) = 0.105, max./min. Restelektronendichte (in der Nähe der fehlgeordneten Sn-Atome) $2.96/-1.10$ e Å⁻³. CCDC-172771 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über 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).
- [14] Kristallstrukturanalysen an mehreren, aus unterschiedlichen Reaktionen und Lösungsmitteln erhaltenen Kristallen zeigten in allen Fällen ähnliche Fehlordnungen.
- [15] Die beobachtete Beschleunigung der Fragmentierung bei Zugabe von Cl⁻-Ionen lässt darauf schließen, dass die Bildung von Diazadien-SnCl₂-Addukten aus **2** und SnCl₂ über eine Zersetzung intermediär gebildeter λ^2 -Diazastannole und anschließende Reaktion des gebildeten Diazadiens mit SnCl₂ im Überschuss verlaufen könnte.
- [16] Spektroskopische Daten lassen darauf schließen, dass wie bei DMAP-Addukten von Diazaphospholenen (siehe Lit. [12]) in Lösung dynamische Gleichgewichte zwischen Addukten und getrennten Molekülen vorliegen.
- [17] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millenovle, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714.
- [18] DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian-Programmpaket durchgeführt: Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Basissätze und Methoden: B3LYP/SDD mit relativistischen Pseudopotentialen am Sn und Polarisationsfunktionen auf allen Schweratomen für **I–III**, **IV–H–VII–H**; zweistufiges ONIOM mit B3LYP/SDD + d für das bicyclische Ringsystem und MNDO für die Arylgruppen für **IV–Ar–VI–Ar**.
- [19] NBO5.0: E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**; <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [20] WBI(E-N) = 1.27 (**I**), 0.79 (**II**), 0.77 (**III**), 0.70 (**IV–H**); Beitrag (in %) von E zum σ(E-N)-LMO: 32.6 (**I**), 14.8 (**II**), 14.5 (**III**), 11.8 (**IV–H**).
- [21] A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641; ein größerer Beitrag der Grenzstruktur **IV** wird durch entsprechende Trends in den Bindungsordnungen gestützt (WBI(N-C/C=C) = 1.12/1.67 (**I**), 1.21/1.57 (**IV–H**)).
- [22] a) Y. Zhou, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10850; b) S. R. Foley, Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 924.
- [23] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123.

Selektive α -C-Hydroxylierung von Glycin in Nickel(II)-Cyclotetrapeptid-Komplexen durch Sauerstoff**

Katharina Haas, Harald Dialer, Holger Piotrowski, Jan Schapp und Wolfgang Beck*

*Professor Ernst-Ludwig Winnacker
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Peptidylglycin α -amidierende Monooxygenase (PAM), ein kupferhaltiges, bifunktionelles Enzym, spielt eine wichtige Rolle bei der Bioaktivierung zahlreicher Peptidhormone durch Amidierung.^[1] Im ersten Schritt katalysiert dabei die kupferhaltige Peptidylglycin α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) die stereospezifische Hydroxylierung des C-terminalen Glycinrests unter Bildung eines α -Hydroxyglycinpeptids (Schema 1). Im zweiten Schritt entstehen unter Einwirkung der Peptidyl- α -hydroxyglycin α -amidierenden Lyase (PAL) unter C-N-Spaltung das bioaktive Peptidamid



Schema 1. Schritte der Bioaktivierung von Peptidhormonen.

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dr. K. Haas, Dr. H. Dialer, Dr. H. Piotrowski, Dipl.-Chem. J. Schapp
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7866
E-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

[**] Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, 144. Mitteilung.
(143. Mitteilung: J. Schapp, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **2002**, 576, 280–284.) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Professor Bernard Meunier, Tolouse, danken wir für wertvolle Hinweise.