

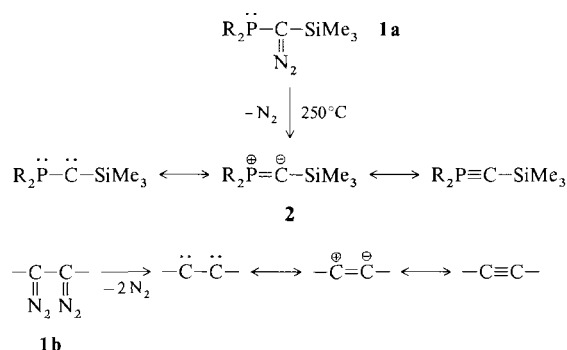
ΔF -Synthese $0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 560, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] F. Liebau: *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin 1985.
 [11] H. Wunderlich, D. Mootz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 27 (1971) 1684.
 [12] T. J. McMurry, M. Wais Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7196.
 [13] J. W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* 95 (1983) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 501.
 [14] D. Schomburg, *Angew. Chem.* 95 (1983) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 65.
 [15] W. Hönl, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.

[Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilyl-carben: Ein stabiles nucleophiles Carben**

Von Alain Igau, Antoine Baceiredo, Georges Trinquier und Guy Bertrand*

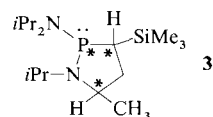
Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Thermolyse von [Bis(diisopropylamino)phosphino](trimethylsilyl)diazomethan **1a**^[1] unter Abspaltung von Stickstoff zur stabilen Verbindung **2** („1,1-Bis(diisopropylamino)-2-trimethylsilyl-1-phosphaacetylen“)^[2] führt. Die NMR-Daten sowie die Reaktivität von **2** gegenüber Trimethylsilylchlorid, Dimethylsulfoxid und Trimethylsilylazid sind charakteristisch für eine Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindung (Schema 1).



Schema 1. R = (iPr)₂N.

Bei α, α' -Biscarbenen, die aus Bisdiazoderivaten **1b** hergestellt wurden, handelt es sich ebenfalls um stabile Verbindungen^[3]. Aufgrund ihrer Reaktivität muß man sie jedoch eher als Alkine denn als stabile Biscarbene betrachten.

Das einzige Argument für den Carbencharakter von **2** war bisher die Bildung des Azaphospholidins **3** beim Erhitzen



[*] Dr. G. Bertrand, A. Igau, Dr. A. Baceiredo
 Laboratoire des Organométalliques, U.A. 477, Université Paul Sabatier
 118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

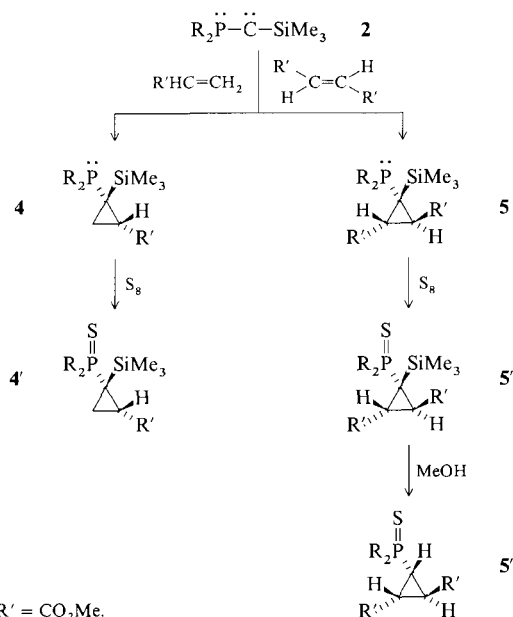
Dr. G. Trinquier
 Laboratoire de Physique Quantique, U.A. 505, Université Paul Sabatier
 118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS (GRECO basses coordinences) gefördert. Wir danken Dr. J. Tkatchenko, Dr. Y. Dartiguenave und Dr. M. Dartiguenave (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse), die uns Arbeitsmöglichkeiten einräumten, nachdem das Chemiegebäude der Université Paul Sabatier am 25. März 1987 zerstört worden war.

von **2** auf 300 °C^[2]. Diese Reaktion entspricht einer Insertion des Carbens in eine C-H-Bindung des Isopropylsubstituenten. Die Versuchsbedingungen und die Regioselektivität des Ringschlusses sind in Einklang mit dieser Vermutung.

Als Beweis für den Carbencharakter von **2** fanden wir nun die Bildung von Cyclopropanderivaten und Oxiranen sowie die [1 + 1]-Addition an Isocyanide.

Verbindung **2** reagiert nicht mit alkylsubstituierten Alkenen oder konjugierten Dienen^[4], addiert sich jedoch leicht an elektronenarme Olefine wie Acrylsäuremethylester und Fumarsäuredimethylester unter Bildung der Cyclopropanderivate **4** bzw. **5**^[5]. Umsetzung mit Schwefel liefert die Verbindungen **4'** und **5'** in 95 bzw. 87% Ausbeute. In beiden Fällen erhält man nur ein Diastereomer. Die NMR-spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 1) von **4, 4', 5, 5'** und **5''** (erhalten durch Methanolyse von **5'**) sprechen für einen syn-Angriff des Carbens **2**^[6]. Dabei bleibt die Stereochemie der Doppelbindung erhalten (Schema 2). Verbindung **2** reagiert nicht mit Maleinsäuredimethylester. Bereits Moss et al. berichteten über die unterschiedliche Reaktivität von Methoxy(phenyl)carben gegenüber *cis*- und *trans*-Olefinen^[7]. Die Produkte **4** und **5** können auch durch Bestrahlung ($\lambda = 300 \text{ nm}$) der Diazoverbindung **1a** bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen des entsprechenden Alkens erhalten werden.



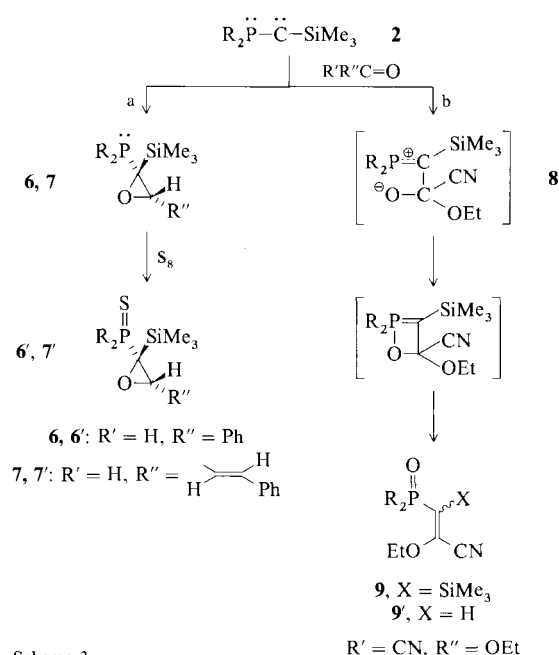
Schema 2. R' = CO₂Me.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen. Abkürzungen für Solventen: I = Acetonitril/Toluol, II = Pentan, III = CDCl₃, IV = C₆D₆. ³¹P-NMR (32,438 MHz, H₃PO₄). IR (C = C = N).

Verb.	Fp [°C] [a]	Solv.	Säulenchromatogr. Hexan/ Ether	R _F	$\delta(^{31}\text{P})$ Solv.	IR Solv.
4	168	I			78.4 III	
4'	153	II			90.73 III	
5	n.i.				86.3 III	
5'	Öl		70/30	0.6	91.4 III	
5''	107	II			70.92 III	
6	n.i.				56.2 IV	
6'	149–151	II	95/5	0.8	83.1 III	
7	n.i.				56.2 IV	
7'	125	II	95/5	0.55	82.3 III	
9	n.i. [b]				23.69 und 23.76 IV	
9'	157 [c]	I			14.5 IV	
9''	n.i. [d]				13.0 IV	
10	n.i.				50.3 IV	2020 IV
10'	95	II	97/3	0.8	72.5 III	2020 II

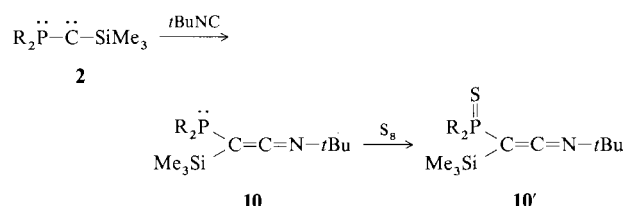
[a] n.i. = nicht isoliert. [b] Z/E = 1/1. [c] Z oder E. [d] Z oder E, 35% Ausbeute.

Elektrophile Carbene reagieren mit Carbonylgruppen zu Carbonyl-Yliden ($R_2C=O-CX_2$)^[8]. Es handelt sich dabei um 1,3-dipolare Spezies, die durch [3 + 2]-Cycloadditionen abgefangen oder sogar isoliert werden können^[9]. In einigen Fällen erhält man kleine Anteile des entsprechenden Oxirans^[8a, 10]. Mit Dimethylketon reagiert **2** nicht, addiert sich aber leicht an Benzaldehyd und Zimtaldehyd unter Bildung der Oxirane **6** bzw. **7**. Nach Umsetzung mit Schwefel läßt sich jeweils nur ein Diastereomer von **6'** und **7'** in 80 bzw. 82% Ausbeute isolieren. Diese Ergebnisse stützen einen konzertierten Mechanismus (Weg a), denn ein zwitterionisches Intermediat wie **8** müßte zur Bildung eines Phosphorylalkens führen (Weg b). Verbindungen mit einer sehr elektronenarmen Carbonylgruppe, z. B. Cyanameisensäureethylester, ergeben tatsächlich eine Mischung der *Z*- und *E*-Phosphorylalkene **9** (Tabelle 1); Oxirane werden nicht gefunden (Schema 3)^[11].



Schema 3.

Schließlich reagiert **2** mit *tert*-Butylisocyanid zum Ketenimin **10**. Mit Schwefel ergibt es **10'**, das sich in 90% Ausbeute isolieren läßt. Die Umsetzung von **2** zu **10** kann als Carben-Carben-Kupplung angesehen werden.



Diese Befunde belegen deutlich den nucleophilen Charakter des Carbens **2**. Aufgrund der Konjugation des freien Elektronenpaares des Phosphors hat das p_π -LUMO eine hohe Energie und unterdrückt somit jeglichen elektrophilen Charakter. Nach einfachen Extended-Hückel-Berechnungen sollte Verbindung **2** innerhalb der Carbenselektivitätsskala von Moss^[12] zwischen Dimethoxy- und Dimethylamino(methoxy)-carben liegen: Die Energie des p_π -LUMOs für das Modell $H_2P\dot{C}H$ wird zu -9.2 eV berechnet; die von $(MeO)_2\dot{C}$ und $MeO\dot{C}NMe_2$ liegt bei -9.6 bzw. -8.9 eV. Für den n_σ - p_π -Übergang ergeben die Berechnungen 2.7 eV für $H_2P\dot{C}H$, 2.5 für $(MeO)_2\dot{C}$ und 3.1 für $MeO\dot{C}NMe_2$.

Nach ab-initio-Rechnungen^[13] beträgt der energetische Abstand zwischen Singulett- und Triplettzustand nur 3 kcal mol⁻¹ zugunsten des Singulettzustands, doch die Stereospezifität der Cyclopropanbildung sowie die Kupplung mit *tert*-Butylisocyanid deuten bei **2** auf einen Singulett-Grundzustand hin.

Eingegangen am 12. Dezember 1988 [Z 3085]

- [1] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4781; b) A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *ibid.* **108** (1986) 7868; c) J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **109** (1987) 4711.
- [2] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6463.
- [3] a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22** (1889) 2161; b) T. Curtius, R. J. Kastner, *Prakt. Chem.* **83** (1913) 215; c) W. Schlenk, E. Bergmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **463** (1928) 76; d) A. T. Blomquist, R. E. Burge, A. C. Sucsy, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3636; e) A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. C. Bohrer, *ibid.* **74** (1952) 3643; f) D. J. Cram, M. Cordon, *ibid.* **77** (1955) 4090.
- [4] Dimethoxycarben, das typische nucleophile Carben, reagiert nicht mit alkylsubstituierten Olefinen. a) R. A. Moss, M. Wlostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4443; b) R. W. Hoffmann, W. Lillienblum, B. Dittrich, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3395; c) R. W. Hoffmann, M. Reiffen, *ibid.* **109** (1976) 2565.
- [5] *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu 0.632 g (2 mmol) **2** in 10 mL Toluol gibt man bei Raumtemperatur 0.172 g (2 mmol) Acrylsäuremethylester. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Zur Lösung des Cyclopropanes **4** in Toluol gibt man Schwefel im Überschuß, rührt 5 h bei Raumtemperatur und isoliert **4'** durch Säulenchromatographie auf Kieselgel. Die Produkte **5**, **6**, **7** und **10** werden in Lösung nachgewiesen und nur als Thiophosphorylderivate **5'**, **6'**, **7'**, bzw. **10'** isoliert.
- [6] Siehe z. B.: M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **87** (1987) 411.
- [7] R. A. Moss, S. Shen, L. M. Hadel, G. Kmiecik-Lawrynowicz, J. Wlostowska, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4341.
- [8] a) P. De March, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4952, b) *ibid.* **104** (1982) 4953.
- [9] D. S. Wulfman, B. Poling in R. A. Abramovitch (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 1, Plenum, New York 1980, S. 321.
- [10] M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 351.
- [11] Extended-Hückel-Rechnungen zeigen, daß der HOMO_{Carb}-LUMO_{CO}-Abstand beim Übergang vom Aldehyd zum Cyanaldehyd um 1 eV verringert ist und somit ein ladungskontrollierter Mechanismus gegenüber einem konzertierten begünstigt ist.
- [12] Genauere Informationen über die relative Elektrophilie und Nucleophilie von Carbenen: R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 58.
- [13] M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2185.

Pep5: Strukturaufklärung eines großen Lantibiotics**

Von Roland Kellner, Günther Jung*, Michaela Josten, Cortina Kaletta, Karl-Dieter Entian und Hans-Georg Sahl
Professor Hans Zähler zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Thioetheraminosäuren Lanthionin (Lan) und 3-Methylanthionin (MeLan, vgl. Abb. 1) wurden in mehreren biologisch aktiven Polypeptiden aus Gram-positiven Bakte-

[*] Prof. Dr. G. Jung, Dipl.-Chem. R. Kellner
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Prof. Dr. K.-D. Entian, Dipl.-Biochem. C. Kaletta
Medizinisch-Naturwissenschaftliches Forschungszentrum der Universität
D-7400 Tübingen
Prof. Dr. H.-G. Sahl, M. Josten
Institut für Medizinische Mikrobiologie der Universität
D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 323 und Sa 292/4-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken G. J. Nicholson für seine hervorragende technische Hilfe. C. K. erhielt ein Doktorandenstipendium der Dechema, und K.-D. E. ein Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft.