

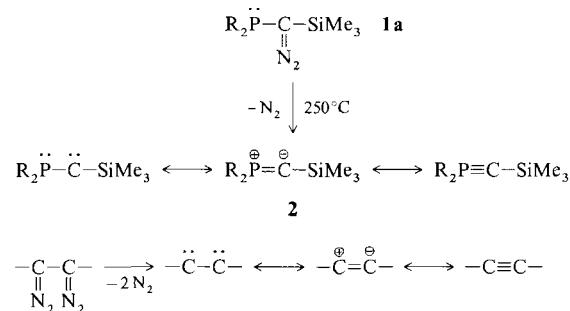
$\Delta F$ -Synthese  $0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53560, der Autoren und des Zeitschriftenzitats 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. Hönle, U. Dettlaff-Weglowska, L. Walz, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.

## [Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilylcarben: Ein stabiles nucleophiles Carben\*\*

Von Alain Igau, Antoine Bacciredo, Georges Trinquier und Guy Bertrand\*

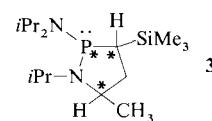
Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Thermolyse von [Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilyldiazomethan **1a**<sup>[1]</sup> unter Abspaltung von Stickstoff zur stabilen Verbindung **2** („1,1-Bis(diisopropylamino)-2-trimethylsilyl-1-phosphaacetylen“)<sup>[2]</sup> führt. Die NMR-Daten sowie die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



Schema 1.  $R = (i\text{Pr})_2\text{N}$ .

Bei  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Biscarbenen, die aus Bisdiazoderivaten **1b** hergestellt wurden, handelt es sich ebenfalls um stabile Verbindungen<sup>[3]</sup>. 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. Bacciredo  
Laboratoire des Organométalliques, U.A. 477, Université Paul Sabatier  
118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

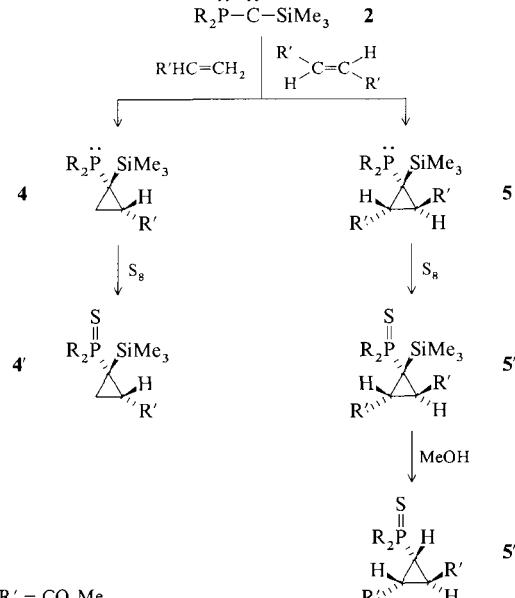
Dr. G. Trinquier  
Laboratoire de Physique Quantique, U.A. 505, Université Paul Sabatier  
118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS (GRECO basses coordonnées) gefördert.  
Wir danken Dr. J. Tkatchenko, Dr. Y. Dartiguenave und Dr. M. Dartigue-  
nave (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  $300^\circ C$ <sup>[2]</sup>. 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<sup>[4]</sup>, addiert sich jedoch leicht an elektronenarme Olefine wie Acrylsäuremethylester und Fumarsäuredimethylester unter Bildung der Cyclopropanederivate **4** bzw. **5**<sup>[5]</sup>. 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 Methanolysen von **5'**) sprechen für einen *syn*-Angriff des Carbens **2**<sup>[6]</sup>. 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<sup>[7]</sup>. 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.



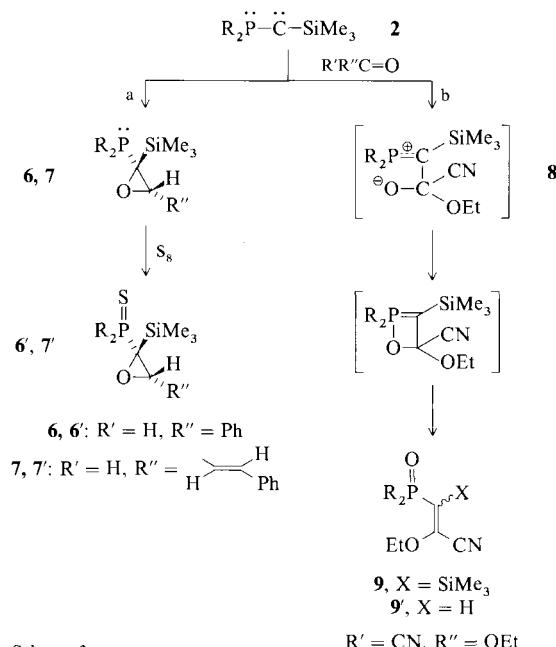
Schema 2.  $R' = \text{CO}_2\text{Me}$ .

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen. Abkürzungen für Solventien: I = Acetonitril/Toluol, II = Pentan, III =  $\text{CDCl}_3$ , IV =  $\text{C}_6\text{D}_6$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (32.438 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). IR (C = C = N).

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

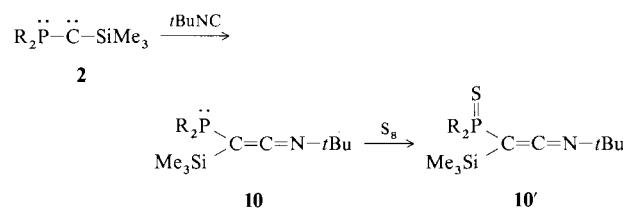
[a] n.i. = nicht isoliert. [b]  $Z/E = 1/1$ . [c]  $Z$  oder  $E$ . [d]  $Z$  oder  $E$ , 35% Ausbeute.

Elektrophile Carbene reagieren mit Carbonylgruppen zu Carbonyl-Yliden ( $R_2C=O-CX_2$ )<sup>[8]</sup>. Es handelt sich dabei um 1,3-dipolare Spezies, die durch [3 + 2]-Cycloadditionen abgesangen oder sogar isoliert werden können<sup>[9]</sup>. In einigen Fällen erhält man kleine Anteile des entsprechenden Oxirans<sup>[8a, 10]</sup>. 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)<sup>[11]</sup>.



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  $p_{\pi}$ -LUMO eine hohe Energie und unterdrückt somit jeglichen elektrophilen Charakter. Nach einfachen Extended-Hückel-Berechnungen sollte Verbindung **2** innerhalb der Carbenselektivitätsskala von Moss<sup>[12]</sup> zwischen Dimethoxy- und Dimethylamino(methoxy)-carben liegen: Die Energie des  $p_{\pi}$ -LUMOs für das Modell  $H_2P\ddot{C}H$  wird zu  $-9.2$  eV berechnet; die von  $(MeO)_2\ddot{C}$  und  $MeO\ddot{C}NMe_2$  liegt bei  $-9.6$  bzw.  $-8.9$  eV. Für den  $n_{\sigma}$ - $p_{\pi}$ -Übergang ergeben die Berechnungen  $2.7$  eV für  $H_2P\ddot{C}H$ ,  $2.5$  für  $(MeO)_2\ddot{C}$  und  $3.1$  für  $MeO\ddot{C}NMe_2$ .

Nach ab-initio-Rechnungen<sup>[13]</sup> 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. Włostowski, 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 Cyclopropans **4** in Toluol gibt man Schwefel im Überschuß, röhrt 5 h bei Raumtemperatur und isoliert **4'** durch Säulen-chromatographie auf Kieselgel. Die Produkte **5**, **6** und **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. Włostowska, 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  $HOMO_{\text{Carb}}-LUMO_{\text{Co}}$ -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 Lantibioticums\*\*

Von Roland Kellner, Günther Jung\*, Michaela Josten, Cortina Kaletta, Karl-Dieter Entian und Hans-Georg Sahl

Professor Hans Zähner 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.