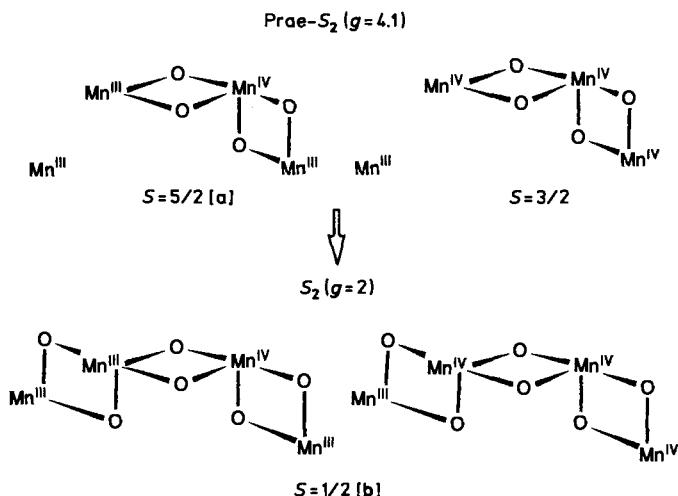


kettenartigen Mn_4 -Anordnung im OEC^[5] mit der Struktur von **1**, so sollte eine solche Struktur für das OEC in Betracht gezogen werden. $(\mu-O)_2-Mn^{III}Mn^{III}$ - und $-Mn^{III}Mn^{IV}$ -Einheiten sind ebenfalls stark antiferromagnetisch^[7e], 12, 14a]; eine strukturähnliche Verbindung zu **1** hätte daher einen $S=1/2$ -Grundzustand, wenn drei Mn^{III} - und ein Mn^{IV} -Ion oder drei Mn^{IV} - und ein Mn^{III} -Ion die Mn_4 -Kette bilden würden. Die vier Spins würden sich nicht aufheben, ganz gleich welche Position der abweichende Spin in der Kette auch hätte. Dies wäre mit dem S_2 -Zustand in Einklang (Schema 2). Die Synthese eines solchen linearen Clusters wäre von großem Nutzen.



Schema 2. Hypothetisches Modell für die Prae- S_2 - und S_2 -Zustände des OEC auf der Grundlage der für Verbindung **1** ermittelten Struktur und deren magnetischen Eigenschaften. [a] Ist das Mn^{IV} -Ion terminal angeordnet, so ergibt sich ein $S=3/2$ -Wert. [b] Die Position des abweichenden Spins ist nicht festgelegt.

Die Hypothese^[1a], daß das Reaktionszentrum OEC Cubanstruktur hat, ist unter anderem deshalb so interessant, da eine kleine Veränderung der Kopplungsparameter hier eine Veränderung im Spinzustand des Grundzustands hervorrufen kann. Dies könnte erklären, warum der Spin des Grundzustands im Prae- S_2 -Zustand des Enzyms $S=3/2$ oder $5/2$ ist^[15]. In einem kettenartigen Mn_4 -Modell ist der $S=1/2$ -Grundzustand gegenüber einer Veränderung von J weniger empfindlich. Diese Spinwerte für den Prae- S_2 -Zustand können jedoch mit der Kettenstruktur in Einklang gebracht werden, wenn das aktive Zentrum in diesem Zustand aus einer linearen Mn_3 - und einer einkernigen Einheit besteht, beispielsweise $Mn^{III}-Mn^{IV}-Mn^{III}$ ($S=5/2$ oder $3/2$, je nach der Position des abweichenden Spins) + Mn^{III} oder $Mn^{IV}-Mn^{IV}-Mn^{IV}$ ($S=3/2$) + Mn^{III} (Schema 2). Diese Anordnungen stimmen mit den Vorschlägen in^[16] und^[4b] überein. Solche gebogenen linearen Mn_3 -Einheiten könnten auch von Klein et al. mit ihren Daten in Übereinstimmung gebracht werden^[17]. Wir versuchen momentan, solche Verbindungen zu synthetisieren, um deren ESR-spektroskopische Eigenschaften mit denen des Enzyms im Prae- S_2 -Zustand zu vergleichen^[18].

Eingegangen am 25. Mai 1992 [Z 5372]

CAS-Registry-Nummern:

1, 144468-30-4; $[Mn(bpy)Cl_3(H_2O)]$, 15632-12-9.

[1] a) G. W. Brudvig, H. H. Thorp, R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 311–316; b) A. W. Rutherford, A. Boussac, J.-L. Zimmermann, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 491–500; c) A. W. Rutherford, J.-L. Zimmermann, A. Boussac in *The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology* (Hrsg.: J. Barber), **1992**, S. 179.

- [2] a) G. C. Dismukes, Y. Siderer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 274–278; b) J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4002–4009.
 [3] J. Bonvoisin, G. Blondin, J.-J. Girerd, J.-L. Zimmermann, *Biophys. J.* **1992**, *61*, 1076–1086.
 [4] a) G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science* **1989**, *243*, 789–791; b) J. E. Penner-Hahn, R. M. Fronko, V. L. Pecoraro, C. F. Yocom, S. D. Betts, N. R. Bowlby, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2549–2557; c) R. D. Guiles, J.-L. Zimmermann, A. E. McDermott, V. K. Yachandra, J. C. Cole, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, K. Wieghardt, U. Bossek, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1990**, *29*, 471–485.
 [5] M. P. Klein, V. K. Yachandra, V. J. DeRose, I. Mukerji, M. J. Latimer, K. Sauer, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *43*, 363.
 [6] Magnetische Untersuchungen an synthetisierten Mn-Clustern: a) S. Ménage, S. E. Vitols, P. Bergerat, O. Kahn, J.-J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2666–2671; b) D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2455–2471.
 [7] a) J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 197–257; b) S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, E. A. Schmitt, J. K. McCusker, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 305–306; c) M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5055–5057; d) M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Chem. Lett.* **1991**, 1429–1432; e) M. Suzuki, Y. Hayashi, K. Munezawa, M. Suenaga, H. Senda, A. Uehara, *ibid.* **1991**, 1929–1932; f) R. T. Sibra, S. M. Gorun, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1156–1158; g) M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4985–4986.
 [8] H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 1743–1749.
 [9] Kristalldaten: triklin, $P\bar{1}$, $a=13.557(5)$, $b=21.885(9)$, $c=26.294(14)$ Å, $\alpha=67.63(4)$, $\beta=85.41(4)$, $\gamma=73.82(4)$, $V=6926$ Å 3 , $Z=4$. Aufgrund der niedrigen Symmetrie und der Anzahl der Atome, deren Position verfeinert werden muß (312), führte der Datensatz nur zu einem R -Wert von 0.012. Wir werden einen umfangreicheren Datensatz aufnehmen.
 [10] S. R. Cooper, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6623–6630.
 [11] N. Auger, M. Nierlich, J.-J. Girerd, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *43*, 374.
 [12] J. E. Sarneski, H. H. Holden, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, G. K. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7255–7260.
 [13] H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 629–637.
 [14] Siehe beispielsweise a) P. A. Goodson, A. R. Oki, J. Glerup, D. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6248–6254; b) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398–7411.
 [15] a) J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4002–4009; b) J. L. Zimmermann, A. W. Rutherford, *Biochemistry* **1986**, *25*, 4609–4615; c) D. H. Kim, R. D. Britt, M. P. Klein, K. Sauer, *ibid.* **1992**, *31*, 541–547; d) A. Haddy, W. R. Dunham, R. H. Sands, R. Aasa, *Biochem. Biophys. Acta* **1992**, *1099*, 25–34.
 [16] a) V. L. Pecoraro, *Photochem. Photobiol.* **1988**, *48*, 249–264; b) O. Hansson, T. Wydrzynski, *Photosynth. Res.* **1990**, *23*, 131–162.
 [17] Siehe Literaturstelle 3 in [4c].
 [18] D. H. Kim, R. D. Britt, M. P. Klein, K. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9389–9391.

$[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$ – ein neuartiges Silyl-Kation

Von Peter Jutzi* und Ernst-August Bunte

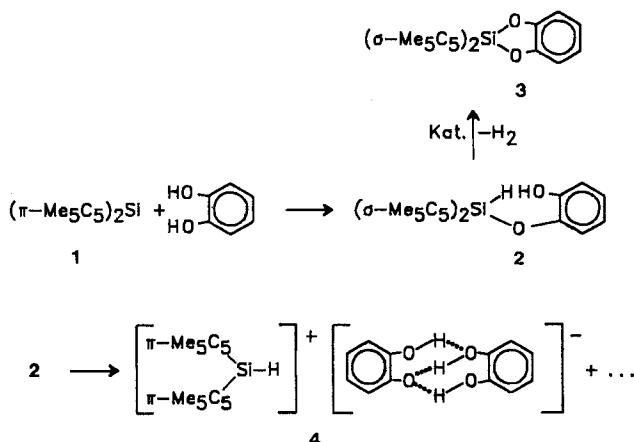
Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Trotz intensiver Untersuchungen ist immer noch umstritten, ob Triorganosilyl-Kationen R_3Si^+ in Lösung oder im Festkörper auftreten können. Dies steht in krassem Gegensatz zur eindeutig belegten Existenz von entsprechenden Alkyl-Kationen, die Kohlenstoff als kationisches Zentrum enthalten^[1]. Nach umfangreichen Studien von Lambert et al. lassen sich Triorganosilyl-Kationen in Gegenwart von Perchlorat-Anionen in stark verdünnter Lösung nachweisen^[2]. Olah et al. führen die von Lambert beobachteten Effekte auf Verunreinigungen zurück und bestreiten eine Dissoziation von Triorganosilylperchloraten^[3]. Auch Eaborn stellt die Existenz von R_3Si^+ -Ionen in Frage^[4]. Der

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. E.-A. Bunte
 Fakultät für Chemie der Universität
 Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld

augenblickliche Stand der kontroversen Diskussion ist kürzlich von Lickiss zusammengefaßt worden^[5]. Im folgenden berichten wir über das erste Beispiel für einen neuen Typ von R_3Si^+ -Ionen, in welchem π -Liganden entscheidend zur Stabilisierung des kationischen Zentrums beitragen.

Bei der Umsetzung des π -Komplexes Decamethylsilicocen **1**^[6] mit Brenzcatechin in Toluol als Lösungsmittel entsteht zunächst in einer oxidativen Addition am zweiwertigen Silicium das Aryloxysilan **2** (Schema 1). Verbindung **2** ist nur kurzzeitig stabil.



Schema 1.

Die Struktur von **2** ist durch NMR-Daten zweifelsfrei belegt. Im Falle der Reaktion von **1** mit 4-Methylbrenzcatechin ist die Struktur des analogen Additionsproduktes durch eine bei -100°C durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bewiesen^[7, 8]. Der Übergang von **1** nach **2** ist mit einer $\eta^5\text{-}\eta^1$ -Umlagerung der $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{Cp}^*)$ -Liganden verbunden.

Verbindung **2** kann auf zwei Wegen weiterreagieren: In einer katalysierten^[9] Reaktion läßt sich **2** unter H_2 -Abspaltung zum Heterocylus **3** umsetzen, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8, 10] belegt ist. Beim Stehenlassen einer Lösung von **2** in Toluol erfolgt innerhalb weniger Stunden Zersetzung, wobei als Hauptprodukt überraschenderweise Verbindung **4** entsteht, welche als Kation $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$ enthält. Bei Umsetzung von **1** mit Brenzcatechin in Toluol bei 60°C gelangt man direkt zu **4** (siehe Experimentelles).

Verbindung **4** fällt als farbloser, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, röntgenamorpher^[11] Feststoff an. **4** ist gut löslich in Toluol, Tetrahydrofuran und Nitrobenzol; in Acetonitril und Nitromethan erfolgt augenblickliche Zersetzung^[12]. Auch in Toluol, Tetrahydrofuran oder Nitrobenzol zersetzt sich **4** langsam. Bei -40°C ist **4** sowohl gelöst in Toluol als auch in Substanz über einen längeren Zeitraum stabil. Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden jeweils frisch hergestellte Lösungen von **4** eingesetzt^[13].

Bestimmungen der Molmasse mit einer 0.025 M Lösung von **4** in Nitrobenzol ergeben Werte um 300; diese entsprechen eher der Hälfte des erwarteten Werts (518) und sind im Einklang mit einer Dissoziation von **4**. Die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol lassen sich mit dem Vorliegen eines 1:1-Elektrolyten erklären. Man kann ausschließen, daß die gemessene Leitfähigkeit auf Hydrolyse- oder Zersetzungsprodukte von **4** zurückzuführen ist^[14].

Für das Kation in **4** findet man im ^1H - wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum^[15] konzentrations- und temperaturunabhängig^[16] jeweils nur eine Sorte von Methylgruppen und

Ring-Kohlenstoffatomen. Dieser Befund ist nur mit dem Vorliegen von π -gebundenen Cp^* -Liganden im Einklang^[17]; σ -gebundene Cp^* -Liganden in vergleichbaren Verbindungen (z. B. **2** oder $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2$)^[18] führen schon bei Raumtemperatur zu Signalverbreiterung und bei tieferen Temperaturen zur Signalaufspaltung aufgrund im Sinne der NMR-Zeitskala langsam verlaufender sigma-troper Umlagerungen.

Das Resonanzsignal für das Si-H-Proton in **4** bei $\delta = 3.23$ liegt im Erwartungsbereich^[20].

Im gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrum von **4** beobachtet man ein Signal mit Dublett-Struktur bei $\delta = -12.1$ ($J(\text{Si},\text{H}) = 302$ Hz). Der δ -Wert entspricht einer Tieffeld-Verschiebung von $\Delta\delta = 386$ beim Übergang von **1** nach $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$. Für eine Bindungssituation mit σ -gebundenen Liganden wie im Me_3Si^+ -Ion würde man nach Rechnungen ein Resonanzsignal bei etwa $\delta = 350$ erwarten^[21]. Somit manifestiert sich in der Lage des ^{29}Si -NMR-Signals deutlich der Einfluß der π -gebundenen Cp^* -Liganden, welche den Elektronenmangel am Silicium im Vergleich zum Me_3Si^+ -Ion merklich abbauen.

Von diagnostischem Wert ist auch ein Vergleich der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten in **4** (302 Hz), **2** (217 Hz) und in $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2$ (194 Hz)^[19]. Die enorme Zunahme der Kopplungskonstanten beim Übergang von $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2$ und **2** nach $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$ steht mit einem erhöhten s-Anteil in der Si-H-Bindung von $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$ im Einklang, wie man es bei sp^2 -hybridisiertem Silicium auch erwartet^[22, 23].

Im IR-Spektrum einer 0.2 M THF-Lösung von **4** findet man die SiH-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 2200\text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert spricht für das Vorliegen eines positiv polarisierten Wasserstoffatoms^[24] und korreliert nach einer bekannten Beziehung^[25] gut mit dem Wert für die $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante.

Das in **4** vorliegende Anion $\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4^-$ ist mit dem Kation Bu_4N^+ beschrieben^[26]. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für die Anionen in **4** und im Ammonium-Salz sind identisch; zwei Sorten von aromatischen H-Atomen und drei Sorten von C-Atomen sprechen für eine symmetrische Struktur mit schnell platztauschenden OH-Prototypen^[27]. In Schema 1 ist für das Anion in **4** eine der denkbaren statischen Bindungssituationen wiedergegeben.

Nach Austin-Modell-1(AM1)-Rechnungen^[28] sind im Anion von **4** die Phenylgruppen senkrecht zueinander orientiert. Die sich daraus ergebende tetraedrische Anordnung der Sauerstoff-Atome in der O_4H_3 -Einheit ermöglicht eine wirksame Abschirmung der verbleibenden negativen Ladung. Anionen dieses Typs sind bisher zur Stabilisierung von Verbindungen mit besonders elektrophilen Kationen unseres Wissens noch nicht verwendet worden. Ganz offensichtlich sind sie aber wenig nucleophil.

Durch Umsetzung von **1** mit deuteriertem Brenzcatechin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OD})_2$ läßt sich das entsprechende deuterierte Kation $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiD}]^+$ herstellen; das ^2D -NMR-Signal bei $\delta = 3.18$, das ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta = -12.3$ (Triplet) sowie die $J(\text{Si},\text{D})$ -Kopplungskonstante von 46.0 Hz entsprechen den Erwartungen^[29].

Wie sich **4** aus **2** bildet, ist im einzelnen noch nicht geklärt; Zugabe eines Äquivalents Brenzcatechin zu **2** führt überraschenderweise nicht zu **4**, sondern zur ungezielten, völligen Zersetzung. Bei 1:2-Stöchiometrie von **1** und Brenzcatechin wird **2** erst gar nicht gebildet. Zu **4** analoge Verbindungen entstehen mit den Brenzcatechin-Derivaten 4-Methyl-, 4-*tert*-Butyl- und 4,6-Di-*tert*-butylbrenzcatechin. Das Kation in **4** läßt sich vermutlich auch durch Umsetzung von **1** mit 2 Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure generieren^[30]. Bisher ist es nicht gelungen, dieses Kation durch Halo-

genid-Abstraktion aus Vorstufen wie $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiHHal}$ zu erzeugen.

Kationen, die durch $\pi\text{-Cp}^*$ -Liganden entscheidend stabilisiert werden, sind in der Chemie der p-Block-Elemente nicht unbekannt, wie die folgenden Beispiele zeigen: $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{BX}]^+$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}^{[31]}$, $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Ge}]^{+32}$, $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Sn}]^{+33}$, $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{PNHt-C}_4\text{H}_3]^{+34}$, $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{As}]^{+35}$ und $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sb}]^{+35}$.

Für das Kation $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$ diskutieren wir eine Struktur mit η^2/η^3 -gebundenen Cp^* -Liganden, wobei die π -Liganden schnell haptotropen Umlagerungen unterliegen. Eine ähnliche Situation liegt beim isovalenzelektronischen Kation $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{As}]^+$ vor. Statt eines freien Elektronenpaares am Zentralatom findet man in $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$ eine kovalente Bindung zu einem H-Atom.

Experimentelles

4: Eine Lösung aus 960 mg (3.22 mmol) 1, 354 mg (3.22 mmol) Brenzcatechin und 20 mL Toluol wird 16 h bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen; Verbindung 4 wird als farbloser Feststoff isoliert; Ausbeute 560 mg (34%, bezogen auf 1). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.77$ (s, 30 H, C_5Me_5), 3.22 (s, 1 H, Si-H), 6.68–6.71 (m, 4 H) und 7.00–7.03 (m, 4 H, AA'BB'-Spektrum für Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.8$ (s, C_5Me_5), 113.5 (s, Phenyl-C), 120.4 (s, C_5Me_5), 121.0 (s, Phenyl-C), 149.3 (s, Phenyl-C-O). MS (70eV): m/z 299 ($[(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{SiH}]^+$, 32%), 137 (Cp^*H_2^+ , 100), 135 (Cp^* , 74). Korrekte C, H -Analyse.

Eingegangen am 6. Februar 1992 [Z 5171]

CAS-Registry-Nummern:

1, 100189-23-9; 2, 144181-18-0; 3, 144181-19-1; 4, 144181-22-6; $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{OC}_6(\text{Me})\text{H}_3(\text{OH})]$, 144181-23-7; $[\text{Cp}_2^*\text{SiH}]$ ($\text{F}_3\text{CSO}_3)_2\text{H}$), 144181-25-9; Brenzcatechin, 120-80-9; 4-Methylbrenzcatechin, 452-86-8.

- [1] G. A. Olah, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *80*, 19.
- [2] a) J. B. Lambert, L. Kania, W. Schilf, J. A. A. McConnell, *Organometallics* **1991**, *10*, 2578; b) J. B. Lambert, W. J. Schulz, Jr., J. A. A. McConnell, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201; c) J. B. Lambert, W. Schilf, *ibid.* **1988**, *110*, 6364; d) J. B. Lambert, J. A. A. McConnell, *ibid.* **1986**, *108*, 2482.
- [3] G. A. Olah, L. Heiliger, X.-Y. Li, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5991; G. K. S. Prakash, S. Keyaniyan, R. Anisfeld, L. Heiliger, G. A. Olah, R. C. Stevens, H. K. Choi, R. Bau, *ibid.* **1987**, *109*, 5123.
- [4] C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 173.
- [5] P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1333.
- [6] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629.
- [7] Daten zur Kristallstruktur von $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{OC}_6(\text{Me})\text{H}_3(\text{OH})]$: Raumgruppe $\overline{P}1$; $\text{Cp}^*\text{-Si}$ 1.903, Si-O 1.663 Å; Cp^*SiCp^* 121.5, Cp^*SiO 109.3, SiOC 126.0°.
- [8] P. Jutzi, E. A. Bunte, U. Holtmann, B. Neumann, H. G. Stamm, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] Diese Reaktion wird katalysiert durch H_2O , Pyridin oder $[\text{Cp}^*\text{Si}]$.
- [10] Daten zur Kristallstruktur von 3: Raumgruppe $Pnn2$; $\text{Cp}^*\text{-Si}$ 1.883, Si-O 1.677, O-C 1.381 Å; Cp^*SiCp^* 122.2, Cp^*SiO : 106.9, OSiO 95.7, SiOC 108.8°.
- [11] Versuche zur Kristallisation sind bisher fehlgeschlagen.
- [12] Zersetzung von 4 lässt sich durch Violettfärbung der Lösung sofort erkennen.
- [13] Nach den Messungen wird durch NMR-Kontrolle die Identität von 4 überprüft.
- [14] Äquivalent-Leitfähigkeiten $[\text{m}^2\Omega \text{val}^{-1}]$ in Nitrobenzol: 4: 10^{-3} ; $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_4$: 10^{-2} ; Brenzcatechin: $< 5 \times 10^{-6}$; Zersetzungprodukte von 4: 10^{-6} ; zum Vergleich: $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$: 2×10^{-2} (in CH_3CN) [2c].
- [15] Messungen in C_6D_6 als Lösungsmittel; Vergleichsmessungen in $[\text{D}_3]\text{Nitrobenzol}$ liefern nahezu identische Werte.
- [16] Messungen im Kozentrationsbereich von 0.25 bis 0.005 mol L⁻¹ und im Temperaturbereich von +25 bis –80 °C.
- [17] Informationen zur Moleküldynamik in Cyclopentadien-Systemen: P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983.
- [18] NMR-Daten für die Me_5C_5 -Gruppen a) in 2: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.40$ –1.80 (br.); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 12.4$ (br.), 137.4 (br.); b) in $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2$ [19]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.62$ (br., $\tau_{1/2} = 53$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.8$ (br.), 135.4 (br.); bei 243 K: $\delta = 11.2$, 11.4, 15.9, 51.8, 134.4, 137.0.
- [19] P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1299.

[20] Bei Verstärkung ist auch das $^{29}\text{Si-H}$ -Signal (d, $J(\text{Si}, \text{H}) = 302$ Hz) zu erkennen.

[21] Berechneter Wert für Me_3Si^+ : $\delta = 355.7$ [5] und $\delta = 351$: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR Basic Princ. Prog.* **1991**, *23*, 231.

[22] Vergleiche mit der Zunahme des $J(\text{C}, \text{H})$ -Wertes beim Übergang Ph_2CH_2 ($J(\text{C}, \text{H}) = 127$ Hz) $\rightarrow \text{Ph}_2\text{CH}^+$ ($J(\text{C}, \text{H}) = 169$ Hz): J. B. Stothers, *Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1972**, S. 331.

[23] Die Zunahme der $J(\text{Si}, \text{H})$ -Kopplung beim Übergang von $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2/2$ zu 4 schließt das Vorliegen eines Moleküls mit $\sigma\text{-Cp}^*$ -Liganden und höherkoordiniertem Siliciumatom aus; siehe hierzu: B. Becker, R. Corriu, G. Guerin, B. Henner, Q. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, C25.

[24] Zum Vergleich: $\tilde{\nu}(\text{Si-H})$ in HSiBr_3 : 2239 cm^{-1} [25].

[25] H. Bürger, W. Kilian, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *18*, 299.

[26] A. W. Hansen, A. W. McCulloch, A. G. McInnes, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 607.

[27] Die Signale für die O-H-Protonen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4 nicht zu erkennen.

[28] Zur Methode: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebesch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.

[29] H. Frieboin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 88.

[30] Die Verbindung $[\text{Cp}^*\text{SiH}]$ ($[\text{F}_3\text{CSO}_3]_2\text{H}$) fällt als extrem empfindliches Öl an; eine genauere Untersuchung (Leitfähigkeit, Molmassebestimmung) ist deshalb nicht möglich. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.50$ (Cp^*), 3.30 (SiH), $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 51.6$ ($J(\text{Si}, \text{H}) = 338$ Hz). IR: $\tilde{\nu}(\text{Si-H}) = 2245 \text{ cm}^{-1}$; siehe U. Holtmann, Dissertation, Universität Bielefeld, **1988**. Die mit 4 nicht identischen $^{29}\text{Si-NMR}$ -Daten sprechen für verschiedenartige π -Bindungssituationen (evtl. verursacht durch unterschiedliche Kation-Anion-Wechselwirkungen) in beiden Systemen. Unterschiedliche Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten sind bei ionischen Spezies nicht ungewöhnlich, siehe hierzu: R. N. Young, *Prog. Nucl. Magn. Reson. NMR-Spectrosc.* **1979**, *12*, 261.

[31] P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 330; P. Jutzi, A. Seufert, W. Büchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2488.

[32] P. Jutzi, F.-X. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757.

[33] P. Jutzi, F.-X. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 59.

[34] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 643.

[35] P. Jutzi, T. Wippermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 250.

Stereoselektive nucleophile Additionsreaktionen an reaktiven Pseudopeptiden**

Von *Manfred T. Reetz**, *Jürgen Kanand*, *Nils Griebeinow* und *Klaus Harms*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet

Über natürliche oder synthetische Peptide, die neben den üblichen Strukturmerkmalen funktionelle Gruppen wie Aldehyd- oder α,β -ungesättigte Carbonsäureester-Gruppen an terminalen Positionen enthalten, ist nur wenig bekannt^[1]. Ihre potentielle biologische und pharmazeutische Wirkung verdient jedoch Beachtung^[1, 2]. Wir interessieren uns für die Frage, ob stereoselektive Grignard- und Cupratadditionen an solchen reaktiven Peptiden durchführbar sind. Zwar dürfte der Einfluß des direkt benachbarten Stereozentrums im Rahmen einer 1,2-asymmetrischen Induktion dominieren, die ferngelegenen Asymmetriezentren könnten jedoch ebenfalls die Produktbildung beeinflussen (1,n-asymmetrische Induktion).

Zunächst wurden die L,L-Pseudopeptide 3 mit C-terminalen α,β -ungesättigten Esterfunktionen nach Schema 1 herge-

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. J. Kanand, Dipl.-Chem. N. Griebeinow
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.