

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:  $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{BX}]^+$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}^{[31]}$ ,  $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Ge}]^+ [32]$ ,  $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Sn}]^+ [32, 33]$ ,  $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{PNHf-C}_4\text{H}_9]^+ [34]$ ,  $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{As}]^+ [35]$  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  $\eta^2/\eta^3$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Liganden, wobei die  $\pi$ -Liganden schnellen 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).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.77$  (s, 30 H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.8$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 113.5 (s, Phenyl-C), 120.4 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 121.0 (s, Phenyl-C), 149.3 (s, Phenyl-C-O). MS (70 eV):  $m/z$  299  $[(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{SiH}]^+$ , 32 %, 137 ( $\text{Cp}^*\text{H}_2^+$ , 100), 135 ( $\text{Cp}^*+$ , 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;  $[\text{Cp}^*\text{SiH}](\text{F}_3\text{CSO}_3)_2\text{H}$ , 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**, 119, 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. Aniszfeld, 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  $P1$ ;  $\text{Cp}^*\text{-Si}$  1.903, Si-O 1.663 Å;  $\text{Cp}^*\text{SiCp}^*$  121.5,  $\text{Cp}^*\text{SiO}$  109.3, SiOC 126.0°.
- [8] P. Jutzi, E. A. Bunte, U. Holtmann, B. Neumann, H. G. Stammer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] Diese Reaktion wird katalysiert durch  $\text{H}_2\text{O}$ , 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;  $\text{Cp}^*\text{SiCp}^*$  122.2,  $\text{Cp}^*\text{SiO}$ : 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:  $< 5 \times 10^{-6}$ ; Zersetzungsprodukte von 4:  $10^{-6}$ ; zum Vergleich:  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ :  $2 \times 10^{-2}$  (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [2c].
- [15] Messungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel; Vergleichsmessungen in  $[\text{D}_5]\text{Nitrobenzol}$  liefern nahezu identische Werte.
- [16] Messungen im Konzentrationsbereich 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  $\text{Me}_5\text{C}_5$ -Gruppen a) in 2:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.40$ –1.80 (br.);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.4$  (br.), 137.4 (br.); b) in  $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2$  [19]:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  (br.,  $\tau_{1/2} = 53$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.8$  (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  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ :  $\delta = 355.7$  [5] und  $\delta = 351$ : W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR Basic Princ. Prog.* **1991**, 23, 231.
- [22] Vergleich mit der Zunahme des  $J(\text{C}, \text{H})$ -Wertes beim Übergang  $\text{Ph}_2\text{CH}_2$  ( $J(\text{C}, \text{H}) = 127$  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  $(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2$  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:  $\bar{\nu}(\text{Si-H})$  in  $\text{HSiBr}_3$ : 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. Friebolin, *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.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.50$  ( $\text{Cp}^*$ ), 3.30 (SiH);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 51.6$  ( $J(\text{Si}, \text{H}) = 338$  Hz). IR:  $\bar{\nu}(\text{Si-H}) = 2245$  cm $^{-1}$ ; siehe U. Holtmann, Dissertation, Universität Bielefeld, **1988**. Die mit 4 nicht identischen  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Daten sprechen für verschiedenartige  $\pi$ -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 Griebenow und Klaus Harms

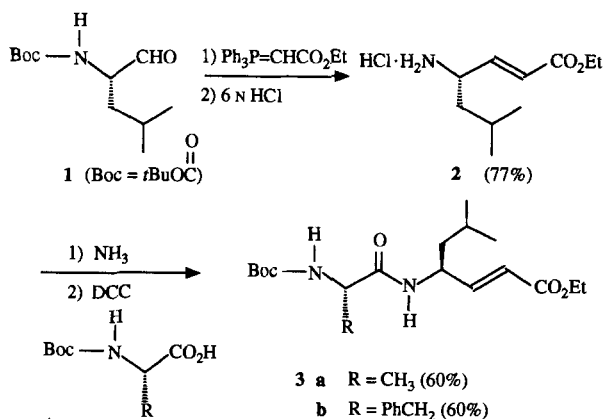
Professor Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet

Über natürliche oder synthetische Peptide, die neben den üblichen Strukturmerkmalen funktionelle Gruppen wie Aldehyd- oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester-Gruppen an terminalen Positionen enthalten, ist nur wenig bekannt<sup>[1]</sup>. Ihre potentielle biologische und pharmazeutische Wirkung verdient jedoch Beachtung<sup>[1, 2]</sup>. 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 fernegelegenen Asymmetriezentren könnten jedoch ebenfalls die Produktbildung beeinflussen (1, $n$ -asymmetrische Induktion).

Zunächst wurden die L,L-Pseudopeptide 3 mit C-terminalen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esterfunktionen nach Schema 1 herge-

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. J. Kanand, Dipl.-Chem. N. Griebenow  
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

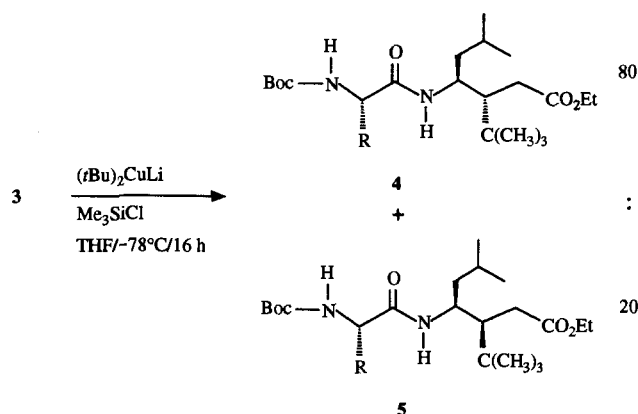
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



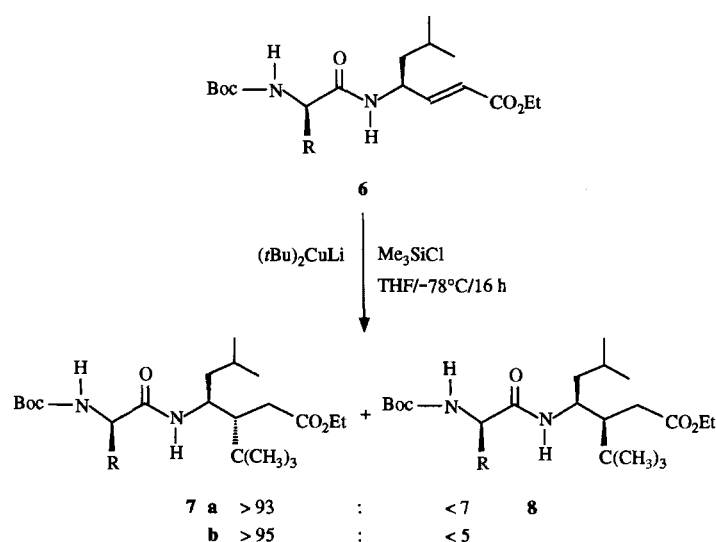
Schema 1. Synthese der Pseudopeptide 3.

stellt. Ausgehend vom Boc-geschützten Leucinal **1**<sup>[3]</sup> wurde im Zuge einer Wittig-Olefinierung und einer sich daran anschließenden Entschützung mit wasserfreiem HCl in Dioxan der vinyloge  $\gamma$ -Aminosäureester **2** racemisierungsfrei erhalten. Nach Freisetzen des entsprechenden Amins durch Behandlung mit Ammoniak wurde die Peptidkupplung unter Mitwirkung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) durchgeführt.

Während Cupratreaktionen von  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  mit den Pseudopeptiden **3** keine deutliche Diastereoselektivität zeigten<sup>[4]</sup>, führte die analoge Addition des sperrigen Agens  $(t\text{Bu})_2\text{CuLi}$  in Gegenwart von Chlortrimethylsilan<sup>[5]</sup> zu Gemischen der Diastereomere **4** und **5** (80:20) bei nahezu quantitativem Umsatz (isolierte Ausbeuten **4 a**/**5 a**: 95% (R =  $\text{CH}_3$ ) und **4 b**/**5 b**: 77% (R =  $\text{PhCH}_2$ )). Die Produkte konnten chromatographisch leicht getrennt werden<sup>[6]</sup>. Die Tatsache, daß keine weiteren Diastereomere entstanden, belegt den epimerisierungsfreien Verlauf der C-C-Verknüpfungsreaktionen.



Um zu prüfen, ob nur das direkt benachbarte Stereozentrum in den Peptiden **3** die Richtung und das Ausmaß der Diastereoselektivität bestimmt, wurden die D,L-Pseudopeptide **6** analog zu **3** hergestellt. Die Additionen des Cuprats  $(t\text{Bu})_2\text{CuLi}$  verliefen in diesen Fällen hoch diastereoselektiv unter nahezu ausschließlicher Bildung der Peptide **7** (isolierte Ausbeute: 94% von **7 a** (R =  $\text{CH}_3$ ), 79% von **7 b** (R =  $\text{PhCH}_2$ )). Die Strukturzuordnung der Produkte **4/5** und **7/8** gelang mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie<sup>[6]</sup>. So wurde z.B. der als Öl anfallende Ester **7 a** durch Hydrolyse in die entsprechende kristalline Säure **9** überführt. Das Ergebnis der Röntgenstruktur-



analyse<sup>[7]</sup> (Abb. 1) beweist die relative und absolute Konfiguration. Zugleich wird deutlich, daß sich das Molekül auf eine interessante Art faltet: Die lipophilen und polaren Teile bilden jeweils eigene „Regionen“.

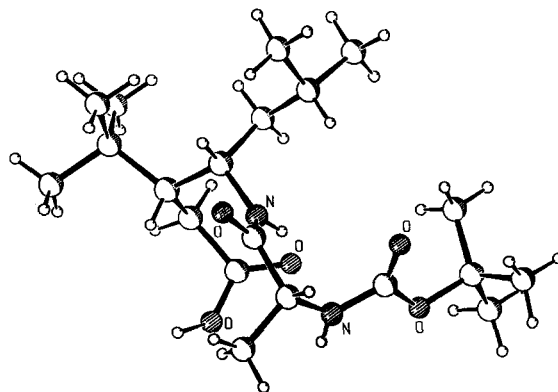
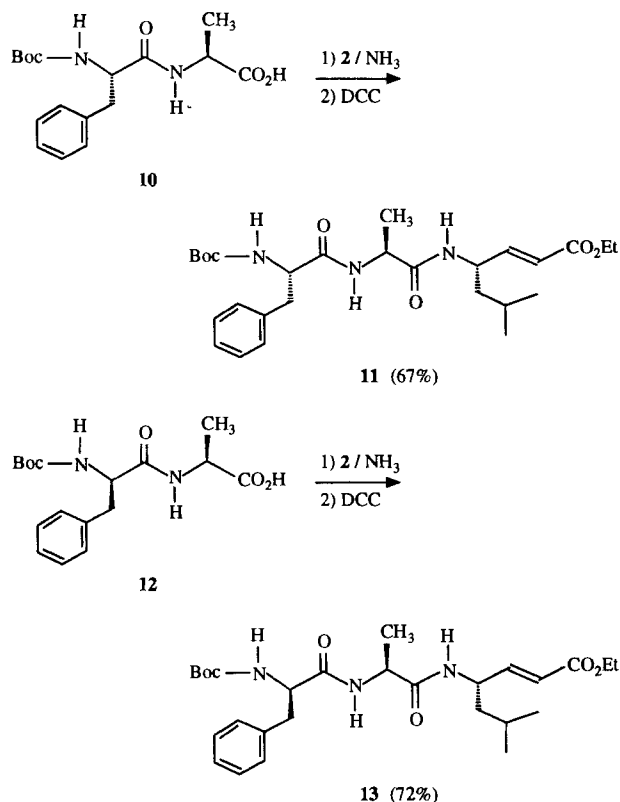


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die in unseren Beispielen gewählten D,L-Pseudopeptide **6** stets stereoselektiver reagieren als die L,L-Analoga **3**. Demnach dominiert zwar der Einfluß des direkt benachbarten Stereozentrums, die 1,5-asymmetrische Induktion ist jedoch ebenfalls bemerkbar.

Im Hinblick auf eine mögliche 1,8-asymmetrische Induktion wurden L,L,L- und D,L,L-Pseudopeptide hergestellt (Schema 2). Ausgehend von den konventionell zugänglichen Dipeptiden **10** und **12** ließen sich DCC-vermittelte Peptidkupplungen unter Bildung der diastereomeren L,L,L- und D,L,L-Pseudopeptide **11** bzw. **13** epimerisierungsfrei durchführen<sup>[6]</sup>.

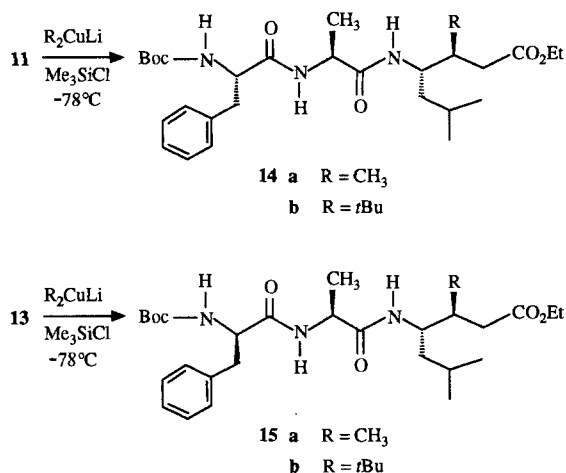
Im Falle des L,L,L-Peptids **11** reagierten  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  und  $(t\text{Bu})_2\text{CuLi}$  mit Diastereoselektivitäten von 82:18 bzw. 88:12 (jeweils 95% Ausbeute von **14 a** bzw. **14 b**). Beim Übergang zum D,L,L-Peptid **13** wurden Diastereoselektivitäten von nur 67:33 bzw. 79:21 bei Ausbeuten von 89% (**15 a**) bzw. 97% (**15 b**) beobachtet. Obwohl die sichere Zuordnung der relativen Konfiguration noch aussteht, dürfte aus Plausibilitätsgründen die Richtung der Diastereoselektivität die gleiche sein wie bei den Reaktionen der Dipeptide (vgl. **4**, **7**, **14** und **15**). Wie schon im Falle der Pseudopeptide **3/6** überwiegt die 1,2-asymmetrische Induktion, aber auch hier



Schema 2. Synthese der Pseudopeptide **11** und **13**.

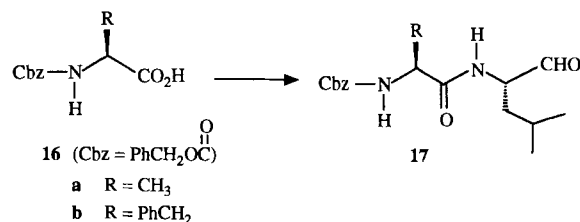
macht sich der Einfluß des fernegelegenen Stereozentrums bemerkbar (1,8-asymmetrische Induktion).

Um Grignard-artige C-C-Verknüpfungen an Peptidaldehyden<sup>[3]</sup> zu untersuchen, synthetisierten wir zunächst die



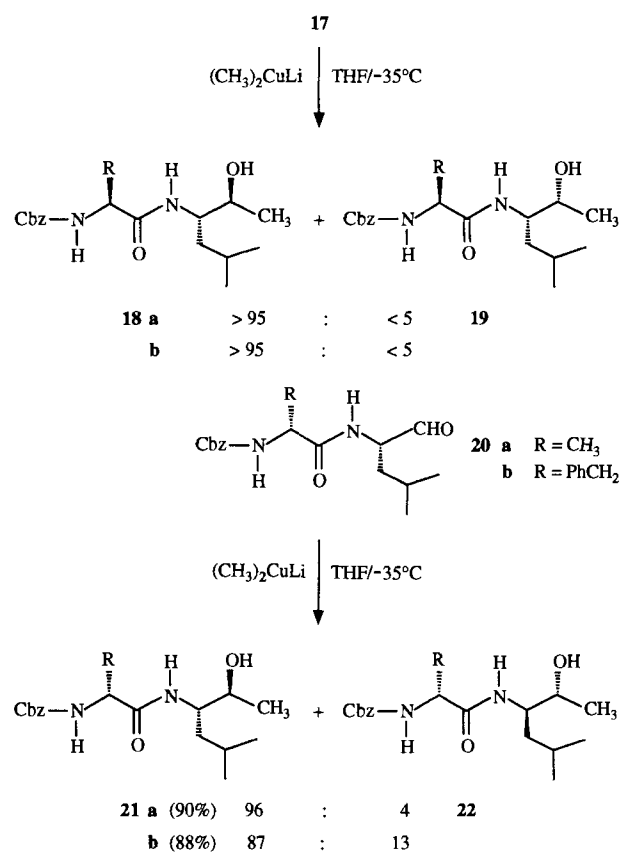
L,L-Peptidaldehyd **17**, die nach Schema 3 in hohen Ausbeuten epimerisierungsfrei erhalten werden konnten<sup>[8]</sup>. Nach quantitativer Swern-Oxidation und wäßriger Aufarbeitung wurden die Aldehyde ohne weitere Reinigung sofort umgesetzt.

Während die Reaktionen der Peptidaldehyd **17** mit Methylmagnesiumiodid durch unerwünschtes Epimerisieren und stereo-unselektives Reaktionsverhalten zu Gemischen von jeweils vier Diastereomeren führten, ergab die Umsetzung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuLi ein einheitliches Bild. Es entstanden nur die Addukte **18a,b** in Ausbeuten von 92% bzw. 85%. Somit verlaufen diese Grignard-artigen Reaktionen unter

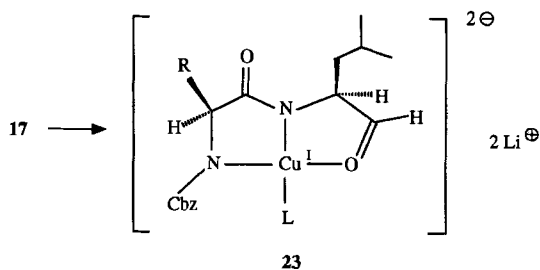


Schema 3. Synthese der Peptidaldehyde **17**. 1) *N*-Hydroxysuccinimid/DCC: 92–93%. 2) Leucinol: 86–90%. 3) DMSO/(COCl)<sub>2</sub>: >95%.

strenger Chelatkontrolle epimerisierungsfrei<sup>[3,9]</sup>. Ähnlich verhalten sich die ebenfalls in hohen Ausbeuten zugänglichen diastereomeren Peptidaldehyde **20**<sup>[8]</sup>. Neben dem Hauptprodukt **21** wurde jedoch jeweils ein kleiner Anteil eines zweiten Diastereomeren **22** beobachtet. Es handelt sich dabei um chelatkontrollierte Additionsprodukte der  $\alpha$ -epimerisierten Aldehyde<sup>[10]</sup>. Relevant ist die Beobachtung, daß in Kontrollversuchen die L,L-Dipeptide **17** konfigurativer deutlich stabiler sind als die D,L-Analoga **20**<sup>[11]</sup>.



In bezug auf den Mechanismus der 1,2- und 1,4-Additionen an die Aldehyde bzw.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester sind in beiden Fällen Metallierungen an den NH-aciden Funktionen entlang der jeweiligen Peptidkette anzunehmen<sup>[12, 13]</sup>. Während bei den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern eine weitergehende Diskussion gegenwärtig problematisch ist, läßt sich für die Reaktionen der Peptidaldehyde ein plausibler Mechanismus formulieren. Nach Deprotonierung oder Metallierung der NH-aciden Stellen entsteht ein intermediärer Chelatkomplex des Typs **23**, in dem das Cu<sup>I</sup>-Zentrum tetrakoordiniert ist. Der Angriff von der sterisch weniger abgeschirmten Seite führt dann zu den Produkten. Dabei könnte die „doppelte“ Chelatierung im Intermediat **23** durchaus wichtig sein, denn die gleichen Reaktionen mit den sterisch anspruchsvollen



len Boc-geschützten  $\alpha$ -Aminoaldehyden (vgl. 1) verlaufen weniger selektiv.

Weiterführende Studien unter Einbeziehung von klassischen Michael-Additionen sowie Cycloadditionen sind im Gange, ferner Untersuchungen zu möglichen biologischen Eigenschaften<sup>[2]</sup> der Peptide und deren Additionsprodukte.

Eingegangen am 29. Juli 1992 [Z 5488]

CAS-Registry-Nummern:

1, 58521-45-2; 2, 144408-30-0; 3a, 144345-58-4; 3b, 144345-59-5; 4a, 144345-64-2; 4b, 144345-65-3; 5a, 144408-32-2; 5b, 144408-33-3; 6a, 144345-60-8; 6b, 144345-61-9; 7a, 144408-34-4; 7b, 144408-35-5; 9, 144345-70-0; 10, 55677-48-0; 11, 144345-56-2; 12, 144345-57-3; 13, 144408-31-1; 14a, 144345-66-4; 14b, 144345-67-5; 15a, 144408-36-6; 15b, 144408-37-7; 16a, 1142-20-7; 16b, 1161-13-3; 17a, 133657-64-4; 17b, 66253-29-0; 18a, 144345-68-6; 18b, 144345-69-7; 20a, 144345-62-0; 20b, 144345-63-1; 21a, 144408-38-8; 21b, 144408-40-2; 22a, 144408-39-9; 22b, 144408-41-3;  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ , 1099-45-2; BOC-Ala-OH, 15761-38-3; BOC-Phe-OH, 13734-34-4;  $(t\text{Bu})_2\text{CuLi}$ , 23402-75-7;  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ , 15681-48-8; Leucinol, 7533-40-6.

- [1] a) Peptide mit terminalen und nichtterminalen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester- oder Amidfunktionen: S. Kunimoto, T. Aoyagi, R. Nishizawa, T. Komai, T. Takeuchi, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1974**, 27, 413–418; D. H. Rich, E. T. O. Sun, E. Ulm, *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 27–33; C. W. Smith, H. H. Saneii, T. K. Sawyer, D. T. Pals, T. A. Scabill, B. V. Kamdar, J. A. Lawson, *ibid.* **1988**, 31, 1377–1382; S. Liu, R. P. Hanzlik, *ibid.* **1992**, 35, 1067–1075; N. Fusetani, S. Matsunaga, H. Matsumoto, Y. Takebayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7053–7054; M. Hagihara, N. J. Anthony, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *ibid.* **1992**, 114, 6568–6570; b) Peptid-aldehyde: H. Umezawa, *Enzyme Eng.* **1982**, 6, 11–33; J. A. Fehrentz, A. Heitz, B. Castro, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1985**, 26, 236–241; Y. Hamada, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30, 1921–1924; A. M. Murphy, R. Dagnino, P. L. Vallar, A. J. Trippie, S. L. Sherman, R. H. Lumpkin, S. Y. Tamura, T. R. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3156–3157.
- [2] Niedermolekulare Peptide sind häufig biologisch aktiv [1]; siehe auch: *Amino Acids and Peptides* (Hrsg.: J. H. Jones), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [3] Übersicht über die Synthese und Reaktionen von  $\alpha$ -Aminoaldehyden: J. Jurczak, A. Golebiowski, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 149–164; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1559–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1531–1546.
- [4] 1,4-Additionen an einfache  $\gamma$ -aminosubstituierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester: M. T. Reetz, D. Röhrig, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1732–1734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1706–1709; siehe auch M. Asami, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1979**, 569–572.
- [5] Chlortrimethylsilan beschleunigt die 1,4-Addition von Cupraten: E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6019–6022; E. Nakamura, S. Matsuzawa, Y. Horiguchi, I. Kuwajima, *ibid.* **1986**, 27, 4029–4032; A. Alexakis, J. Berlan, Y. Besace, *ibid.* **1986**, 27, 1047–1050.
- [6] J. Kanand, Dissertation, Universität Marburg, **1992**.
- [7] Kristallographische Daten für 9 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $M = 386.5$ ): orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 1113.7(2)$ ,  $b = 1126.0(2)$ ,  $c = 1864.6(4)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.098 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 6.0 \text{ cm}^{-1}$ . Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 154.178$  pm, Graphitmonochromator,  $T = 193 \text{ K}$ ); 3293 gemessene Reflexe, davon 2916 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0421$ ), 2570 mit  $F > 4.0\sigma(F)$  wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem,  $R = 0.0568$ ,  $R_w = 0.0426$  ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, N- und O-gebundene H-Atome lokalisiert, die anderen „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320520, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] N. Griebenow, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1992**.
- [9] Boc-geschützte  $\alpha$ -Aminoaldehyde neigen zur Racemisierung [3].
- [10] Zur Zuordnung wurden die Produkte durch unabhängige Synthesen hergestellt [8].

- [11] Das L,L-Peptid 17a ist in  $\text{DCCl}_3$ -Lösungen bei Raumtemperatur eine Stunde lang konfiguratativ stabil, dann wird langsame Epimerisierung beobachtet. Das D,L-Peptid 20a ist unter gleichen Bedingungen innerhalb einer Stunde zu 10–15% epimerisiert. In Dimethylsulfoxid sind die Di-peptid-aldehyde konfiguratativ stabiler [8]. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Diastereomere konnten NMR-spektroskopisch (400 MHz) charakterisiert werden, so daß Epimerisierung jeweils nachgewiesen oder ausgeschlossen werden konnte.
- [12] Zur Erzielung von maximalen Ausbeuten wurden die Cuprate im 5–6fachen Überschuß eingesetzt, wobei Gasentwicklung (z.B. Methan) beobachtet wurde.
- [13] Peptide reagieren mit *n*-Butyllithium unter Deprotonierung der NH-Funktion: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624.

## Die erste Metall-Metall-Silylwanderung in einem heteronuclearen Zweikernkomplex und die Struktur des Umlagerungsprodukts $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{PPh}_3)](\text{Fe-Pt})^{*}$

Von Pierre Braunstein\*, Michael Knorr, Brigitte Hirle, Georg Reinhard und Ulrich Schubert

In memoriam Ernest Colomer

Metall-Silicium-Einfach- und -Mehrfachbindungen haben Schlüsselfunktionen bei vielen wichtigen katalytischen Umwandlungen wie der Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen oder der dehydrierenden Kupplung von Organosilanen<sup>[1]</sup>. Dies erklärt weitgehend die intensive Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie des Siliciums. Während die Wanderung einer metallgebundenen Silylgruppe zu einem Liganden in einkernigen<sup>[2]</sup> und in Cluster-Verbindungen<sup>[3]</sup> schon bekannt ist, berichten wir hier über die ersten Beispiele in der Molekülchemie für die Wanderung einer Silylgruppe von einem Metallzentrum zu einem anderen. In diesem unter sehr milden Bedingungen ablaufenden Prozeß wird die Silylgruppe in zweikernigen Fe-Pt-Komplexen vom Eisen- auf das Platinzentrum übertragen.

Die oxidative Addition von  $[\text{Fe}(\text{H})(\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{H})]$  1a<sup>[4b]</sup> an  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  über die P-H- und Fe-H-Bindungen (Schema 1) lieferte den Fe-Pt-Komplex 2a mit Phosphidobrücke<sup>[4a, 6]</sup>. Trotz der Labilität des  $\text{PPh}_3$ -Liganden (siehe Reaktion zu 3a) zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2a ein Singulett bei  $\delta = 3.68$  für die neun äquivalenten Methoxyprotonen, was eine dative  $\text{MeO} \rightarrow \text{Pt}$ -Wechselwirkung und somit das Vorliegen der ungewöhnlichen  $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-SiO}$ -Koordination, die kürzlich bei einigen Fe-Pd-, Fe-Pt- und Fe-Rh-Komplexen entdeckt wurde<sup>[4]</sup>, ausschließt. Beim Einleiten von CO in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von 2a entstand durch Substitution von  $\text{PPh}_3$  rasch und quantitativ 3a ( $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle,  $\delta(\text{PPh}_2) = 159.5$ ,  $^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 2657 \text{ Hz}$ ). Die *cis*-Anordnung der P-Atome [ $^2J(\text{P}, \text{P}) = 13 \text{ Hz}$ ] ist in Einklang mit früheren Beobachtungen an  $[\text{M}(\mu\text{-PR}_2)\text{Pt}(\text{CO})(\text{PR}_3)](\text{M-Pt})$ -Systemen, die darauf schließen ließen, daß der Pt-gebundene CO-Ligand die zur Phosphidobrücke *trans*-ständige Position bevorzugt<sup>[7]</sup>. Das IR-Spektrum von 3a enthält CO-Banden für die Fe-gebun-

[\*] Dr. P. Braunstein, Dr. M. Knorr

Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 416 du CNRS  
Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Dipl.-Chem. B. Hirle, Dipl.-Chem. G. Reinhard, Prof. Dr. U. Schubert  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Contract-Nr. ST 2J-0347-C), dem Centre National de la Recherche Scientifique, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (P. B.) gefördert.