

- C. Zwahlen, S. J. F. Vincent, G. Bodenhausen, *Proc. Int. Sch. Phys. Enrico Fermi* **1993**, im Druck.
- [17] L. Emsley, I. Burghardt, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **1990**, *90*, 214; Berichtigung: *ibid.* **1991**, *94*, 448.
- [18] B. Boulat, R. Konrat, I. Burghardt, G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5412; B. Boulat, G. Bodenhausen, *J. Biomol. NMR* **1993**, *3*, 335.
- [19] S. Macura, Y. Huang, D. Suter, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1981**, *43*, 259.
- [20] G. Bodenhausen, G. Wagner, M. Rance, O. W. Sørensen, K. Wüthrich, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1984**, *59*, 542.
- [21] C. L. Perrin, R. K. Gipe, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4036.
- [22] H. Kessler, H. Oschkinat, C. Griesinger, W. Bermel, *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 106.
- [23] C. Zwahlen, S. J. F. Vincent, L. Di Bari, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [24] H. R. Drew, R. M. Wing, T. Takano, C. Broka, S. Tanaka, K. Itakura, R. E. Dickerson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 2179; P. E. Pjura, K. Grzeskowiak, R. E. Dickerson, *J. Mol. Biol.* **1987**, *197*, 257; M. Teng, N. Usman, C. A. Frederick, A. H.-J. Wang, *Nucleic Acids Res.* **1988**, *16*, 2671.
- [25] D. J. Patel, A. Pardi, K. Itakura, *Science* **1982**, *216*, 581; D. R. Hare, D. E. Wemmer, S.-H. Chou, G. P. Drobny, B. R. Reid, *J. Mol. Biol.* **1983**, *171*, 319; J. M. Withka, S. Swaminathan, J. Srinivasan, D. L. Beveridge, P. H. Bolton, *Science* **1992**, *255*, 597.
- [26] W. Nerdal, D. R. Hare, B. R. Reid, *Biochemistry* **1989**, *28*, 10008; J. A. Parkinson, J. Barber, B. A. Buckingham, K. T. Douglas, G. A. Morris, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 1064.
- [27] G. Ravishankar, S. Swaminathan, D. L. Beveridge, R. Lavery, H. Sklenar, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1989**, *6*, 669; J. Srinivasan, J. M. Withka, D. L. Beveridge, *Biophys. J.* **1990**, *58*, 533; S. Swaminathan, G. Ravishankar, D. L. Beveridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5027.
- [28] J. M. Withka, S. Swaminathan, D. L. Beveridge, P. H. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5041.
- [29] C. Griesinger, C. Gemperle, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **1987**, *62*, 295.
- [30] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, GROMOS86: Groningen Molecular Simulation System, Universität Groningen, Niederlande, **1986**.

Konkurrierende Bildung von C-H- und C-Si-Bindungen bei reduktiver Eliminierung: Silametallacyclen durch Metallierung von Silylliganden**

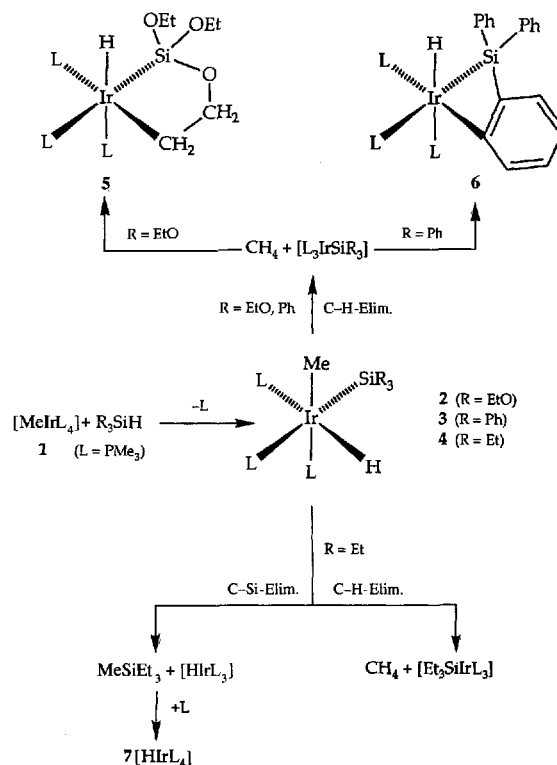
Michael Aizenberg und David Milstein*

Bei Übergangsmetall-katalysierten Umwandlungen von Organosiliciumverbindungen^[1] werden manchmal im produktbildenden Schritt C-Si- oder C-H-Bindungen geknüpft. Für die präparativ wichtige Hydrosilylierung von Alkenen beispielsweise wird oft der Chalk-Harrod-Mechanismus^[2] diskutiert^[1,3], nach dem sich die Produkte durch reduktive C-Si-Eliminierung bilden sollen. Ein alternativer Mechanismus, der auf Wrighton zurückgeht^[4], beinhaltet die Wanderung von Silylgruppen zum koordinierten Alken und Freisetzung des Produkts durch reduktive C-H-Eliminierung. Ein Katalysezyklus für die Rh-katalysierte Hydrosilylierung von Olefinen, an dem Intermediate mit zwei koordinierten Si-Einheiten beteiligt sind, wurde kürzlich von Perutz et al.^[5] vorgeschlagen. Dieser beinhaltet ebenfalls eine C-H-Eliminierung, die gegenüber einer C-Si-Eliminierung bevorzugt sein soll. Beispiele für die Bildung von C-H-Bindungen

durch reduktive Eliminierung gibt es viele^[6], sehr selten sind dagegen Beispiele für die Bildung von C-Si-Bindungen über den gleichen Weg^[7-11]. Von besonderem Interesse hierbei ist die Frage der Konkurrenz von C-H- und C-Si-Eliminierung. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Entstehung von Methan bei der Reaktion von $[\text{MeCo}(\text{CO})_4]$ mit Me_3SiH ^[4] und bei der Reaktion von $[\text{MeRh}(\text{PMe})_3,4]$ mit HSiPh_3 ^[8], obwohl die bei einer oxidativen Addition zu erwartenden Intermediate nicht beobachtet werden konnten und die relative Anordnung der Hydrido-, Methyl- und Silylliganden in diesen Komplexen nicht bekannt ist. Umsetzungen von $[\text{MPhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Ru, Os) mit Silanen ergeben Benzol^[12]; auch in diesen Fällen konnten keine Intermediate detektiert werden.

Wir berichten nun erstmals über die Reaktivität vollständig charakterisierter Komplexe mit der zur Untersuchung konkurrierender Reaktionswege notwendigen all-*cis*-Anordnung der Hydrido-, Silyl- und Methyliliganden. Je nach den elektronischen Eigenschaften des Silylliganden können die reduktive C-Si- und die reduktive C-H-Eliminierung miteinander in Konkurrenz treten. Wir fanden auch seltene Beispiele für Metallierungen von Silylliganden, darunter die Metallierung von sp^3 -C-H-Bindungen.

Die facienalen Hydrido-Methyl-Silyl-Iridiumkomplexe **2–4**^[13] entstehen glatt, wenn man bei 25 °C ein Äquivalent des entsprechenden Silans zu einer Lösung von $[\text{MeIr}(\text{PMe}_3)_4]$ **1**^[14] in Benzol gibt (Schema 1); dabei können Ausbeuten von über 90% erzielt werden. Bei Raumtemperatur sind diese Komplexe stabil,



Schema 1.

wenn man sie jedoch im geschlossenen Gefäß einen Tag lang in C_6D_6 auf 100 °C erhitzt, findet quantitative Eliminierung statt. Die Komplexe **2** und **3** gehen dabei ausschließlich eine reduktive C-H-Eliminierung ein, und es bildet sich quantitativ Methan, wie ^1H -NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch gezeigt werden kann. Bei den gebildeten Iridium(I)-Komplexen, die nicht beobachtet werden konnten, treten dabei unge-

[*] Prof. Dr. D. Milstein, Dr. M. Aizenberg
Department of Organic Chemistry
The Weizmann Institute for Science
Rehovot 76100 (Israel)
Telefax: Int. + 8/344-142

[**] Diese Arbeit wurde von der Basic Research Foundation, verwaltet von der Israel Academy of Sciences and Humanities, gefördert. Wir danken Dr. S. Cohen, Hebrew University (Jerusalem), für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

wöhnliche intramolekulare C-H-Aktivierungen an den Silylliganden auf, und es entstehen die neuen Komplexe **5** und **6** in mehr als 98 bzw. 90% Ausbeute. **5** konnte eindeutig durch ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C - und ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden: Die Methylengruppe am Iridium ergibt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett von Triplets bei $\delta = 3.0$ ($^2J(\text{C,P, trans}) = 59.3$ Hz, $^2J(\text{C,P, cis}) = 5.7$ Hz), das im DEPT-Spektrum als negatives Signal erscheint, was auf eine gerade Zahl von Wasserstoffatomen hinweist. Die zweite Methylengruppe im Iridacyclus ergibt ein Dublett von Triplets bei $\delta = 68.7$ ($^3J(\text{C,P, trans}) = 10$ Hz, $^3J(\text{C,P, cis}) = 2.6$ Hz), das im DEPT-Spektrum ebenfalls als negatives Signal erscheint. Dies schließt einen viergliedrigen Iridacyclus aus, in dem das Metallatom an das Kohlenstoffatom der CH_2O -Gruppe gebunden ist. Unseres Wissens nach ist **5** der erste isolierbare Komplex, der durch Metallierung eines Silylliganden ohne Beteiligung einer Arylgruppe entsteht^[15]. Im Gegensatz dazu kennt man Beispiele für die intramolekulare Metallierung durch Iridium an entfernten Positionen von Alkyliganden^[16]. Bemerkenswerterweise wird spezifisch in δ -Stellung metalliert, womöglich aufgrund der bevorzugten Bildung eines stabilen Fünfrings.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 2–6 [a].

2: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -12.12$ (dt, $J(\text{H,P,trans}) = 126$ Hz, $J(\text{H,P,cis}) = 17.8$ Hz, 1H; Ir-H), 0.3 (m, 3H; Ir- CH_3), 1.13 (d, $J(\text{H,P}) = 6.9$ Hz, 9H; PMe_3), 1.34 (d, $J(\text{H,P}) = 7.9$ Hz, 9H; PMe_3), 1.51 (d, $J(\text{H,P}) = 8.3$ Hz, 9H; PMe_3), 1.4 (t, $J = 7$ Hz, 9H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.17 (m, 6H; Si- OCH_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -63.4$ („t“, $J = 21.3$ Hz, 1P), -56.6 (m, 1P), -55.4 („t“, $J = 17.1$ Hz, 1P).
3: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -11.79$ (dt, $J(\text{H,P,trans}) = 123.5$ Hz, $J(\text{H,P,cis}) = 15.4$ Hz, 1H; Ir-H), 0.15 (m, 3H; Ir- CH_3), 0.72 (d, $J(\text{H,P}) = 7.3$ Hz, 9H; PMe_3), 1.10 (d, $J(\text{H,P}) = 7.6$ Hz, 9H; PMe_3), 1.17 (d, $J(\text{H,P}) = 7.2$ Hz, 9H; PMe_3), [7.1(m), 7.25(t, $J = 7.4$ Hz), 8.11(m), 15H; SiC_6H_5]; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -63.4$ („t“, $J = 15.6$ Hz, 1P), -60.1 („t“, $J = 17.8$ Hz, 1P), -59.2 („t“, $J = 17.4$ Hz, 1P).
4: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -12.15$ (dt, $J(\text{H,P,trans}) = 135.1$ Hz, $J(\text{H,P,cis}) = 19.0$ Hz, 1H; Ir-H), 0.20 (m, 3H; Ir- CH_3), 1.09 (d, $J(\text{H,P}) = 6.8$ Hz, 9H; PMe_3), 1.14 (d, $J(\text{H,P}) = 7.1$ Hz, 9H; PMe_3), 1.29 (d, $J(\text{H,P}) = 7.8$ Hz, 9H; PMe_3), 1.08 (m, 6H; Si- CH_2), 1.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H; Si- CH_2CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -64.7$ („t“, $J = 18.4$ Hz, 1P), -59.0 (m, 2P).
5: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -12.54$ (dt, $J(\text{H,P,trans}) = 122.8$ Hz, $J(\text{H,P,cis}) = 16.6$ Hz, 1H; Ir-H), 1.10 (d, $J(\text{H,P}) = 6.9$ Hz, 9H; PMe_3), 1.30 (d, $J(\text{H,P}) = 7.8$ Hz, 9H; PMe_3), 1.46 (d, $J(\text{H,P}) = 8.0$ Hz, 9H; PMe_3), 1.42 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H; Si- OCH_2CH_3), 1.48 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H; Si- OCH_2CH_3), 1.94 (m, 1H; Ir- CH_2 ; das Signal des zweiten Protons wird von anderen Signalen verdeckt), 4.0–4.4 (Serie von m, Ir-Si- OCH_2CH_3 + Ir-Si- OCH_2CH_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): (C_6D_6): $\delta = -61.4$ (dd, $J_1 = 19.1$ Hz, $J_2 = 23.2$ Hz, 1P), -57.2 („t“, $J = 17.7$ Hz, 1P), -56.4 (dd, $J_1 = 16.5$ Hz, $J_2 = 23.0$ Hz, 1P); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.0$ (dt, $J_4 = 59.3$ Hz, $J_1 = 5.7$ Hz, Ir- CH_2 , negativ im DEPT-Spektrum), [18.8(s), 19.5(s), Si(OCH_2CH_3) $_2$, positiv im DEPT-Spektrum], [20.5 (dm), 21.4 (dm), 25.1 (dm), P(CH_3) $_3$, positiv im DEPT-Spektrum], [56.3 (d, $J = 1.6$ Hz), 57.1 (d, $J = 2.5$ Hz), Si(OCH_2CH_3) $_2$, negativ im DEPT-Spektrum], [68.7 (dt, $J_4 = 10$ Hz, $J_1 = 2.6$ Hz, Si- OCH_2CH_2 , negativ im DEPT-Spektrum)].
6: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -9.8$ (dt, $J(\text{H,P,trans}) = 122.2$ Hz, $J(\text{H,P,cis}) = 18.4$ Hz, 1H; Ir-H), 0.81 (d, $J(\text{H,P}) = 7.7$ Hz, 9H; PMe_3), 1.27 (d, $J(\text{H,P}) = 7.7$ Hz, 9H; PMe_3), 1.31 (d, $J(\text{H,P}) = 7.3$ Hz, 9H; PMe_3), [7.05–7.40 (mehrere m), 8.01(m, 2H), 8.10 (m, 1H), 8.36 (m, 2H), Si(C_6H_5) $_2$ + Si(C_6H_5)-Ring]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -60.9$ (dd, $J_1 = 14.6$ Hz, $J_2 = 20.7$ Hz, 1P), -60.2 (dd, $J_1 = 14.4$ Hz, $J_2 = 18.4$ Hz, 1P), -56.7 („t“, $J = 19.6$ Hz, 1P).

[a] Standards: ^1H -NMR (400 MHz): C_6D_6 ($\delta = 7.15$); ^{31}P -NMR (162 MHz): 85proz. H_3PO_4 ($\delta = 0.00$); ^{13}C -NMR (100 MHz): C_6D_6 ($\delta = 128.00$).

Komplex **6** wurde spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse^[17] (Abb. 1) charakterisiert. **6** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Iridiumatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben; der Silairidacyclus ist deutlich zu erkennen. Die Ir-Si-Bindungslänge liegt mit 2.404(3) Å im üblichen Bereich^[18]. Die Bindungen Ir-P1 und Ir-P3 sind gleichlang und um 0.03 Å länger als die Bindung Ir-P2 (P *trans* zu C). Der starke *trans*-Ein-

fluß von Silylliganden wurde bereits diskutiert^[19]; er sollte stärker als der von Hydridoliganden sein. Dieser Effekt ist hier offensichtlich geringer als erwartet, was auf die starke Abwinkelung der Si-Ir-P3-Einheit zurückzuführen ist, die einen Winkel von 157.3° einschließt, also deutlich von der linearen Anordnung abweicht. Dies hat seine Ursache möglicherweise in der Spannung des Vierrings.

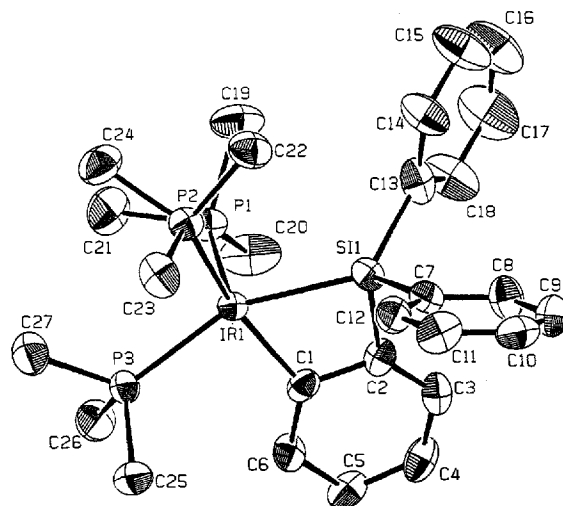


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen, Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1-P1 2.342(3), Ir1-P2 2.314(3), Ir1-P3 2.343(3), Ir1-Si1 2.404(3), Ir1-C1 2.16(1), C1-C2 1.41(1); Si1-C2 1.87(1), P2-Ir1-C1 164.2(3), P3-Ir1-Si1 157.3(1).

Unseres Wissens wurde hiermit erstmals ein Komplex strukturell charakterisiert, der das Ergebnis der Metallierung eines Silylliganden ist. Die Orthometallierung unter Beteiligung von Arylphosphanen ist an zahlreichen Beispielen belegt^[20], doch ist uns nur ein Fall bekannt, der Komplex [(dcpe)Pt(C_6H_4)Si(SiMe_3) $_2$]^[21] (dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphano)ethan), bei dem das Produkt der Orthometallierung eines Arylsilylliganden isoliert werden konnte. In diesem Fall könnte, wie in der Originalarbeit ausgeführt, die Orthometallierung aufgrund sterischer Einflüsse der großen Substituenten an Pt und Si favorisiert sein. Bei der Bildung der PMe_3 -Komplexe **5** und **6** scheinen sterische Effekte jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Es ist nicht klar, warum die Metallierung von Silylliganden im Vergleich zu der von Phosphanliganden so selten ist, besonders wenn man sich die ähnlichen Kovalenzradien von Si und P vor Augen hält. Trotz allem zeigen wir hier, daß die Metallierung unter Bildung stabiler Silametalacyclen glatt verlaufen kann, nicht nur mit Arylgruppen, sondern sogar mit nicht aktivierten sp^3 -C-H-Bindungen in entfernten Positionen.

Erhitzt man eine Lösung des Et_3Si -Komplexes **4** 24 h im geschlossenen Gefäß auf 100 °C, so tritt bemerkenswerterweise sowohl reduktive C-H- als auch reduktive C-Si-Eliminierung auf. **4** verschwindet vollständig, wobei CH_4 (ca. 80% Ausbeute, gaschromatographisch bestimmt) und MeSiEt_3 (ca. 20% Ausbeute) entstehen. $[\text{Et}_3\text{SiIr}(\text{PMe}_3)_3]$ und $[\text{H}(\text{PMe}_3)_3]$ konnten nicht detektiert werden, da diese reaktiven Intermediate Folgereaktionen mit dem Lösungsmittel eingehen^[22]. $[\text{H}(\text{PMe}_3)_4]$ ^[23] bildet sich, wenn **4** in Gegenwart von PMe_3 erhitzt wird^[24]. Da die reduktive Eliminierung von CH_4 und MeSiEt_3 höchstwahrscheinlich irreversibel ist, sind diese Prozesse wahrscheinlich kinetisch kontrolliert; eine grobe Abschätzung ihrer relativen Geschwindigkeiten ergibt $k_{\text{C-H}}/k_{\text{C-Si}} \approx 4$.

Die reduktive C-H-Eliminierung verläuft in der Regel sehr viel leichter als die reduktive C-C-Eliminierung. Dies wurde auf kinetische Faktoren zurückgeführt, die darin gründen, daß im Falle der reduktiven C-C-Eliminierung p-Orbitale neu ausgerichtet werden müssen; im Falle der reduktiven C-H-Eliminierung dagegen, die unter Beteiligung des kugelsymmetrischen H-s-Orbitals verläuft, ist die Energiebarriere für diesen Prozeß niedriger^[25]. Daß die C-Si-Eliminierung nun in Konkurrenz zur C-H-Eliminierung treten kann, könnte darauf zurückzuführen sein, daß das an der Bindung zum elektropositiven Metall beteiligte Si-Orbital starken s-Charakter hat^[26], genauso, wie es bereits für Stannylderivate diskutiert wurde^[27].

Der Unterschied im Eliminierungsverhalten der Komplexe 2 und 3, die ausschließlich reduktive C-H-Eliminierung eingehen, zu dem des Komplexes 4 könnte durch den Effekt, den die Substituenten am Silicium auf den Grad der Si-s-Orbitalbeteiligung an der M-Si-Bindung haben, beeinflusst werden, aber der Hauptgrund scheint die Stärke der M-SiR₃-Bindung zu sein, die mit der Elektronegativität von R zunimmt und für die folgende Reihe aufgestellt werden kann: M-Si(OEt)₃ > M-SiPh₃ > M-SiEt₃^[28]. Dies könnte nicht nur eine höhere kinetische Barriere zur Folge haben, sondern auch dazu führen, daß die reduktive C-Si-Eliminierung thermodynamisch weniger begünstigt ist, wenn Gruppen mit hoher Elektronegativität am Silicium gebunden sind. Sterische Faktoren spielen hier wahrscheinlich keine Rolle, da SiEt₃ von der Größe her zwischen Si(OEt)₃ und SiPh₃ liegt.

Fassen wir zusammen: Wir haben zweifelsfrei zeigen können, daß die reduktive C-H-Eliminierung der Prozeß ist, der am stärksten begünstigt ist, besonders dann, wenn das Silicium elektronegative Substituenten trägt. Die reduktive C-Si-Eliminierung kann dann zur Konkurrenzreaktion werden, wenn der Silylligand Alkylsubstituenten trägt. Die Implikationen für den produktbildenden Schritt der Hydrosilylierung sollte man im Gedächtnis behalten. Bei einer so feinen Balance zwischen reduktiver C-H- und reduktiver C-Si-Eliminierung ist es schwierig, allgemeingültige Mechanismen für die Hydrosilylierung aufzustellen, und man sollte dabei unter anderem auch stets das eingesetzte Silan berücksichtigen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Untersuchung ist der Befund, daß selbst Silylliganden metalliert werden können, deren Substituenten sp³-C-H-Bindungen aufweisen. Diese C-H-Aktivierung kann sogar regioselektiv sein und zu spezifischen Metallierungen in δ -Stellung führen. Zur Zeit untersuchen wir die Möglichkeiten, die sich daraus für die Synthese neuartiger Silametallacyklen ergeben, die entsprechend den hier vorgestellten Komplexen gebaut sind.

Eingegangen am 19. August 1993 [Z 6297]

- [1] T. D. Tilley in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1991, S. 288–300, 350–359.
- [2] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 16.
- [3] Neuere Übersicht: I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, S. 1479–1526.
- [4] F. Seitz, M. S. Wrighton, *Angew. Chem.* 1988, 100, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 289.
- [5] S. B. Duckett, R. N. Perutz, *Organometallics* 1992, 11, 90.
- [6] Übersichtsartikel: a) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 1982, 15, 332; b) D. Milstein, *ibid.* 1984, 17, 221.
- [7] K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* 1984, 3, 1326.
- [8] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2017.
- [9] a) U. Schubert, C. Müller, *J. Organomet. Chem.* 1989, 373, 165; b) U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1079.
- [10] Solch ein Prozeß wurde aus kinetischen Daten abgeleitet: P. Hofmann, H. Heiss, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* 1990, 102, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 880.
- [11] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3022.

- [12] G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, J. L. Wright, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 1039.
- [13] Die Herstellung von Komplex 3 ist bereits beschrieben [8]. Für die Komplexe 4 und 5 wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.
- [14] D. L. Thorn, *Organometallics* 1982, 1, 197.
- [15] β -Hydrid-Eliminierungen aus Silylliganden, an denen wahrscheinlich metallierte Komplexe beteiligt sind: a) D. H. Berry, L. J. Procopio, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4099; b) A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1826; c) H. Yamashita, N. Kawamoto, M. Tanaka, M. Goto, *Chem. Lett.* 1991, 2107.
- [16] Siehe beispielsweise: a) S. Hietkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 1977, 139, 189. b) T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2448.
- [17] Röntgenstrukturanalyse von 6: Vollautomatische PW/1100/20-Philips-Vierkreisdiffraktometer. MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphitmonochromator, $T = 20^\circ\text{C}$, Kristallabmessungen $0.17 \times 0.20 \times 0.26$ mm. C₂₇H₄₂P₃SiR, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.343(3)$, $b = 19.623(4)$, $c = 12.209(2)$ Å, $\beta = 97.72(1)^\circ$, $V = 2930.3(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.54$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 47.55$ cm⁻¹, $Z = 4$, 4646 unabhängige Reflexe, 3188 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 46^\circ$, $\Delta\omega = 1.00 + 0.35 \tan\theta$, Scangeschwindigkeit $3.0^\circ \text{ min}^{-1}$. Korrektur für Lorentz- und Polarisationsseffekte. Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) für alle Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen nach zwei Verfeinerungszyklen in die Verfeinerung mit einbezogen; Wichtungsschema: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$; $R(F_o) = 0.042$ (0.051). Die endgültige Elektronendichtekarte wies mehrere über die Elementarzelle verstreute Peaks mit weniger als 2.0 e Å^{-3} auf; dabei waren keine Besonderheiten zu erkennen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57730 angefordert werden.
- [18] Für weitere Beispiele strukturell charakterisierter Silyliridium-Komplexe siehe Lit. [1], S. 264 und 343.
- [19] a) R. N. Haszeldine, R. V. Parish, J. H. Setchfield, *J. Organomet. Chem.* 1973, 57, 279; b) Lit. [15b].
- [20] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 1970, 3, 139.
- [21] L. S. Chang, M. P. Johnson, M. J. Fink, *Organometallics* 1991, 10, 1219.
- [22] Diese Reaktionen werden momentan untersucht; über sie wird in einer ausführlichen Mitteilung berichtet werden.
- [23] D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* 1982, 1, 1580.
- [24] Bei der Umsetzung von [MeRh(PMe₃)₄] mit HSiEt₃ entstehen CH₄ und Me-SiEt₃; das vermutete Intermediat der oxidativen Addition konnte jedoch nicht beobachtet werden, siehe Lit. [8].
- [25] J. J. Low, W. A. Goddard III, *Organometallics* 1986, 5, 609.
- [26] Lit. [1], S. 266.
- [27] B. Y. K. Ho, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* 1973, 49, 1.
- [28] R. N. Haszeldine, R. V. Parish, R. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2311.

Biosynthese von Nitroverbindungen: Die enzymatische Oxidation einer Vorstufe mit Aminogruppe zu Pyrrolnitrin**

Sabine Kirner und Karl-Heinz van Pée*

Einige der natürlichen Nitroverbindungen sind biologisch aktiv; für ihre Wirksamkeit spielt die Nitrogruppe eine wesentliche Rolle. Bei den Antibiotica Chloramphenicol^[1] und Pyrrolnitrin 5^[2] wird die Nitrogruppe im letzten Schritt der Biosynthese durch Oxidation einer Aminogruppe gebildet. Über die Enzyme, die diese Oxidation katalysieren, war bisher nichts bekannt. Wir berichten hier über die enzymatische Oxidation der Vorstufe 4 zu Pyrrolnitrin 5 durch die Chlorperoxidase (CPO-P) aus *Pseudomonas pyrrrocinia*^[3].

[*] Priv.-Doz. Dr. K.-H. van Pée, Dipl.-Biol. S. Kirner
Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-70593 Stuttgart
Telefax: Int. +711/459-2238

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Firma Ciba-Geigy, Basel (Schweiz), für Pyrrolnitrin 5.