

Die aktivierten Ester (4) liefern sowohl mit Aminosäureestern als auch mit Aminosäureester-hydrogenchloriden/Triethylamin bei  $-10$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  innerhalb weniger Stunden die *N*-Acylpeptidester (5)<sup>[3]</sup> in sehr hohen Ausbeuten<sup>[2]</sup> (Tabelle 2).

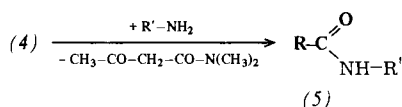


Tabelle 2. *N*-Acyl-di- (5*a*–*i*) und *N*-Acyltri-peptidester (5*j*–*n*).

Enol- ester	Peptidester [a]	Ausb. [%] [b]
(4 <i>a</i> )	(5 <i>a</i> ) Boc-L-Tyr[Gly-OEt	97
(4 <i>b</i> )	(5 <i>b</i> ) Boc-L-Ser[Gly-OEt	97
(4 <i>d</i> )	(5 <i>c</i> ) Z-L-Hyp[Gly-OEt	94
(4 <i>d</i> )	(5 <i>d</i> ) Z-L-Hyp[L-Leu-OMe	96
(4 <i>e</i> )	(5 <i>e</i> ) Ac-L-Cys[Gly-OEt	87
(4 <i>e</i> )	(5 <i>f</i> ) Ac-L-Cys[L-Leu-OMe	93
(4 <i>f</i> )	(5 <i>g</i> ) Z-L-Gln[L-Leu-OMe	93
(4 <i>g</i> )	(5 <i>h</i> ) Boc-L-Asn[L-Leu-OMe	91
(4 <i>i</i> )	(5 <i>i</i> ) Bz-L-Leu[Gly-OEt	95
(4 <i>j</i> )	(5 <i>j</i> ) Z-Gly-L-Phe[Gly-OEt	97
(4 <i>k</i> )	(5 <i>k</i> ) Boc-Gly-L-Pro[L-Leu-OMe	96
(4 <i>l</i> )	(5 <i>l</i> ) Z-Gly-L-Met[Gly-OEt	97
(4 <i>m</i> )	(5 <i>m</i> ) Z-L-Leu-L-Val[Gly-OEt	95
(4 <i>n</i> )	(5 <i>n</i> ) Z-L-Leu-L-Val[L-Leu-OMe	98

[a] Die neu geknüpfte Peptidbindung ist durch einen senkrechten Strich markiert.

[b] Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten reinen Verbindungen.

Die Rohprodukte sind in den meisten Fällen kristallin und schon analysenrein. Besondere Erwähnung verdient die problemlose Synthese der Peptide (5) aus den Aminosäuren (2) mit ungeschützten Seitenkettenfunktionen. Das neben (5) entstehende Acetessigsäuredimethylamid ist sehr gut löslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Ether und somit von hydrophoben und hydrophilen Produkten leicht abzutrennen. Die Synthese von (5) aus (2) kann auch als Eintropfreaktion durchgeführt werden.

Besondere Bedeutung kommt der racemisierungsfreien Herstellung der Amidbindung zu. Bei der Darstellung des Enol-esters aus Hippursäure und (1) wird IR-spektroskopisch (Woodward-Test<sup>[4]</sup>) keine Azlactonbildung beobachtet, die man allgemein für die Racemisierung verantwortlich macht<sup>[5]</sup>. In Übereinstimmung damit zeigt der sehr empfindliche Young-Test<sup>[6]</sup> mit der Modifizierung nach Anderson<sup>[7]</sup>, daß bei der Synthese von (5*i*) aus (4*i*) und Glycinethylester-hydrogenchlorid/Triethylamin keine Racemisierung stattfindet. (5*j*) wird laut Anderson-Test<sup>[8]</sup> ebenfalls ohne Racemisierung gebildet.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

*N*-Benzoyloxycarbonyl-L-serin-(Z)-1-methyl-2-dimethylcarbamoyl-vinylester (4*c*): Zur Lösung von 1.12 g (10.1 mmol) (1) in 30 ml wasserfreiem THF wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 2.39 g (10.0 mmol) (2*c*) in 50 ml wasserfreiem THF getropft. Nach 30 min bei  $-30^{\circ}\text{C}$  läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und engt im Vakuum ein. Umkristallisation des kristallinen Rückstandes aus Essigester/*n*-Hexan ergibt 3.39 g (97 %) (4*c*), farblose Kristalle,  $\text{Fp}=109$  bis  $110^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -99.7^{\circ}$  (2,  $\text{CHCl}_3$ ),  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO,  $\delta$  rel. TMS int.): 1.94 (d,  $J=0.7$  Hz, 3H), 2.81 (s, 3H), 2.97 (s, 3H), 3.66 (m, 2H), 4.26 (m, 1H), 4.95 (t,  $J=7$  Hz, 1H), 5.10 (s, 2H), 6.00 (q,  $J=0.7$  Hz, 1H), 7.40 (s, 5H), 7.48 (m, 1H).

*N*-Benzoyl-L-leucyl-glycin-ethylester (5*i*): Zur Lösung von 1.12 g (10.1 mmol) (1) in 30 ml wasserfreiem THF wird unter

Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 2.35 g (10.0 mmol) (2*i*) [ $\text{Fp}=103.5$  bis  $105^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -7.0^{\circ}$  (2.6,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )] in 50 ml wasserfreiem THF getropft. Nach 30 min bei  $-30^{\circ}\text{C}$  läßt man auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen, versetzt mit 1.53 g (11.0 mmol) Glycinethylester-hydrogenchlorid sowie 1.53 ml (11.0 mmol) wasserfreiem Triethylamin, rührt 12 h bei Raumtemperatur und engt im Vakuum ein. Nach Zugabe von 100 ml Essigester wird mit Wasser, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, 1 N Salzsäure und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man erhält 3.04 g (95 %) (5*i*), farblose Kristalle,  $\text{Fp}=155.5$  bis  $156.5^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -33.7^{\circ}$  (3,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ( $-33.5^{\circ}$ <sup>[7]</sup>).

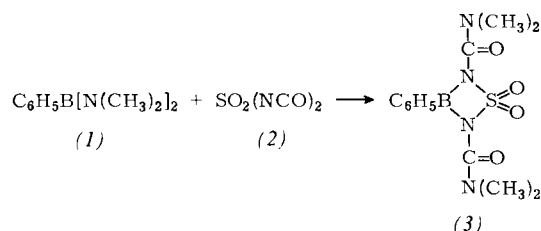
Eingegangen am 9. Mai 1978 [Z 1]

- [1] H.-J. Gais, T. Lied, Angew. Chem. 90, 283 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 267 (1978); zit. Lit.
- [2] Alle Verbindungen mit Ausnahme von (4*e*) ergaben korrekte Elementaranalysen. IR- und NMR-Spektren sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.
- [3] Vgl. dazu Peptidsynthesen mit Isoxazolium-Salzen: R. B. Woodward, R. A. Olofson, H. Mayer, Tetrahedron Suppl. 8, 321 (1966); R. B. Woodward, D. J. Woodman, J. Org. Chem. 34, 2742 (1969); D. J. Woodman, A. I. Davidson, ibid. 35, 83 (1970).
- [4] R. A. Olofson, Y. L. Marino, Tetrahedron 26, 1779 (1970); zit. Lit.
- [5] M. Goodman, L. Levine, J. Am. Chem. Soc. 87, 3028 (1965); M. W. Williams, G. T. Young, J. Chem. Soc. 1964, 3701.
- [6] M. W. Williams, G. T. Young, J. Chem. Soc. 1963, 881.
- [7] G. W. Anderson, J. E. Zimmerman, F. M. Callahan, J. Am. Chem. Soc. 88, 1338 (1966); 89, 5012 (1967).
- [8] G. W. Anderson, F. M. Callahan, J. Am. Chem. Soc. 80, 2902 (1958).

## 2,4-Bis(dimethylcarbamoyl)-1,1-dioxo-3-phenyl-1 $\lambda^6$ ,2,4,3-thiadiazaboretidin: Ein $\text{BN}_2\text{S}$ -Ring durch „Einschiebungsreaktion“ von Sulfonyldiisocyanat<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert W. Roesky und Sushil K. Mehrotra<sup>[\*]</sup>

Viergliedrige Bor-Stickstoff-Heterocyclen sind seit langem bekannt<sup>[1,2]</sup>, doch wurden bisher keine Verbindungen mit Schwefel im Ring beschrieben<sup>[3]</sup>. Bei der Untersuchung von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen interessierte uns die Kombination der elektronenreichen mit elektronenarmen Elementen, um weitere Information über die Bindungsverhältnisse in solchen Systemen zu erhalten. Durch Umsetzung von Bis(dimethylamino)phenylboran (1) mit Sulfonyldiisocyanat (2) ist uns jetzt die Synthese des Thiadiazaboretidins (3) in quantitativer Ausbeute gelungen.



Das als amorpher, weißer, hydrolyseempfindlicher Festkörper isolierte Produkt (3) ist in Benzol löslich. Im Massenspektrum (70 eV) findet man das Molekülion von (3) bei  $m/e=324$  (31 % rel. Int.) und als Basispeak  $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}^+$  bei  $m/e=72$  (100 %). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Methylprotonen das erwartete Singulett bei  $\delta=3.52$ , für die Phenylprotonen ein Multiplett bei  $\delta=7.84$  (TMS ext.). Die Absorptionen bei

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. S. K. Mehrotra [\*]  
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

1620 und  $1597\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum werden den C=O-Valenzschwingungen zugeordnet. Gegen die Alternativstruktur eines dipolaren Additionsproduktes sprechen sowohl das IR- und das Massenspektrum als auch die gute Löslichkeit von (3) in schwach polaren Lösungsmitteln.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 3.3 g (18 mmol) (1) in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  läßt man bei Raumtemperatur 2.81 g (18 mmol) (2) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfen, wobei unter exothermer Reaktion eine klare Lösung entsteht. Man rührt 1 h und zieht das Lösungsmittel ohne Wärmezufuhr im Vakuum ab. Der weiße Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und anschließend langsam eingeeengt. Dabei scheidet sich (3) ab; Ausbeute 5.9 g (97%),  $\text{Fp} = 197\text{--}200^\circ\text{C}$ . Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch Elementaranalyse (C, H, B, N und S) bestätigt.

Eingegangen am 12. Mai 1978 [Z 2]

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 22. Springer-Verlag, Heidelberg 1975.  
 [2] W. Storch, W. Jacksties, H. Nöth, G. Winter, Angew. Chem. 89, 494 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 478 (1977).  
 [3] Sila- und  $\lambda^3$ -Phospha-diazaboretidine sind bekannt: W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963); E. Niecke, W. Bitter, Angew. Chem. 87, 34 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 56 (1975).

### Eine außerordentlich variationsfähige Festkörperstruktur: Polyiodide vom Typ $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_{2/n}^+(\text{I}_4)^{2-}$ ( $\text{M} = \text{Ag, Au, Tl, Pb, Bi, Ln, Zr, Hf, Th}$ )

Von Albrecht Rabenau und Wolfgang Stoeper<sup>[\*]</sup>

Im Polyiodid  $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{Pb}^{2+}(\text{I}_4)^{2-}$  ( $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ )<sup>[1]</sup> werden von der Gerüststruktur  $\text{Ti}_6\text{I}_6$  drei Kanäle pro Elementarzelle parallel zur hexagonalen c-Achse (Raumgruppe  $\text{P6}_3\text{c}$ ) gebildet. Einer der Kanäle besteht aus einer Säule von über Flächen verknüpften  $\text{I}_6$ -Oktaedern, in denen die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen linear angeordnet sind. In zwei weiteren Kanälen werden die ebenfalls linear angeordneten Iodatome der Polyiodidgruppe verzerrt oktaedrisch von Thallium koordiniert (vgl. Abb. 1).

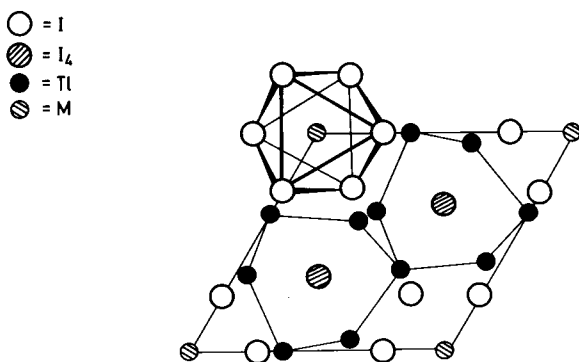


Abb. 1. Projektion entlang [001]. Neben der Begrenzung der Elementarzelle sind die Atome der Kanalwände durch Linien verbunden. Das  $\text{I}_6$ -Oktaeder ist perspektivisch hervorgehoben.

Schon die Ähnlichkeit dieser Struktur mit der Überlagerungsstruktur von  $\text{Ti}_3\text{I}_4$ <sup>[2]</sup>, bei der Thallium Blei substituieren kann, ließ vermuten, daß die Besetzung in den Oktaedersäulen

[\*] Prof. Dr. A. Rabenau, Dr. W. Stoeper<sup>[\*]</sup>  
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*] Neue Anschrift: Semikron GmbH, Sigmundstraße 200, D-8500 Nürnberg 15.

variabel sein könnte. Dies haben wir in der Tat an zahlreichen Beispielen bestätigt gefunden, wobei sich eine ungewöhnliche Toleranz gegenüber Größe, Ladung und Elektronenkonfiguration des Partners M abzeichnet. Nach den in einigen Fällen bereits vorliegenden Einkristallstrukturuntersuchungen erweisen sich die Kanäle als erstaunlich verschiedenartig besetzbar. Während Bismut die Oktaedermitten besetzt, treten im Falle des Bleis<sup>[1b]</sup> und Silbers<sup>[3a]</sup> die Atome etwas aus den Oktaedermitten heraus, was bei letzterem zur Paarbildung führt. Hingegen befinden sich im Falle des Golds<sup>[3b]</sup> 5/6 der Atome in Dreierkoordination in den gemeinsamen Oktaederflächen.

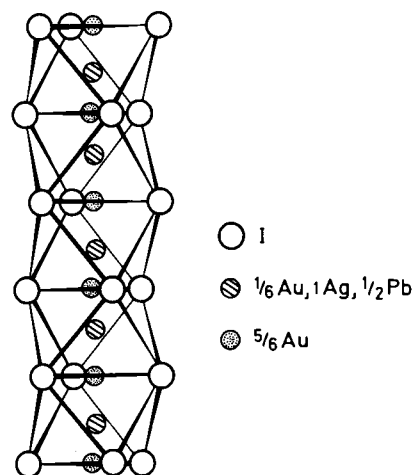


Abb. 2. Verteilung der Metalle M innerhalb der  $\text{I}_6$ -Oktaedersäule mit Besetzungswahrscheinlichkeiten (idealisiert).

Der Art und Besetzung der Kationenplätze passen sich die Polyiodidatome an. Während in der Bleiverbindung äquidistante  $\text{I}_4^{2-}$ -Gruppen auftreten, sind die Bindungsabstände in der Silberverbindung deutlich verschieden und entsprechen der Situation bei  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_4$ <sup>[2,4]</sup>. In der Goldverbindung tritt vorwiegend die Kombination  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  neben  $\text{I}_4^{2-}$  auf.

Interessant dürften die Ergebnisse weiterer Strukturuntersuchungen, besonders bei den Lanthanoid(Ln)-Verbindungen und im Falle von  $\text{Zr}^{4+}$  und  $\text{Th}^{4+}$ , werden. Die in Tabelle 1 zusammengestellten vorläufigen Befunde lassen bereits jetzt die außerordentlichen Möglichkeiten dieser „Modellstruktur“, bei der die eindimensionale Anordnung sehr unterschiedlicher Ionen verwirklicht ist, hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften erkennen. Die Variationsbreite kann durch Mischkristallbildung erweitert werden, wobei offenbar für  $\text{M} \geq 3+$

Tabelle 1. Polyiodide vom Typ  $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_{2/n}^+(\text{I}_4)^{2-}$ .

#### 1.1. Einkristalldaten

Kation $\text{M}^{n+}$	Radius [Å]	Gitterkonstanten [a]		Fp (Zers.) [°C]
		a [Å]	c [Å]	
$\text{Ag}^+$	1.26	10.48	6.71	301
$\text{Au}^+$	1.37	10.57	6.72	275
$\text{Pb}^{2+}$	1.20	10.56	6.76	346
$\text{Bi}^{3+}$	0.96	10.37	6.84	323

#### 1.2. Polykristalline Proben [7]

Kation $\text{M}^{n+}$	Radius [Å]	Fp (Zers.) [°C]	Kation $\text{M}^{n+}$	Radius [Å]	Fp (Zers.) [°C]
$\text{La}^{3+}$	1.15	282	$\text{Eu}^{2+}$	1.12	297
$\text{Pr}^{3+}$	1.00	297	$\text{Th}^{4+}$	0.95	263
$\text{Nd}^{3+}$	0.99	307	$\text{Hf}^{4+}$	0.81	270
$\text{Sm}^{3+}$	0.97	317	$\text{Zr}^{4+}$	0.80	269

[a] Überlagerungsstruktur [1 b].