

das feste Produkt wird zweimal aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute 2.8 g (4) (41%), farblose Nadeln,  $F_p = 107^\circ C$ .

Eingegangen am 18. Oktober 1979,  
ergänzt am 9. Januar 1980 [Z 542 a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

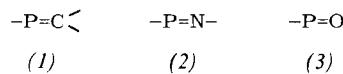
(1): 63950-84-5 / (2): 38662-39-4 / (4): 74563-07-8 /  $SO_2$ : 7446-09-5.

- [1] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* 4, 861 (1921).  
[2] H. Quast, M. Heuschmann, 2nd Int. Symposium on Inorganic Ring Systems, Göttingen 1978; *Angew. Chem.* 90, 921 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 867 (1978); H. Tomioka, Y. Izawa, *J. Org. Chem.* 42, 582 (1977); U. Schmidt, *Angew. Chem.* 87, 535 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 523 (1975).  
[3] Carbonylverbindungen reagieren erst unter scharferen Bedingungen; bisher konnten nur Polymere erhalten werden.  
[4] O. Glemser, H. Perl, *Naturwissenschaften* 48, 620 (1961); O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 98, 446 (1965).  
[5] MS (70 eV):  $m/e = 441$  (12%,  $M^+$ ), 89 (100%,  $OPNCHMe^+$ ).  
[6] Die Existenz von mindestens einem weiteren Isomer (<2%) im Gleichgewicht mit (4) konnte  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden.  
[7] W. G. Bentrude, Han-Wan Tan, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4666 (1973).  
[8] E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 92, 738 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 9 (1980).

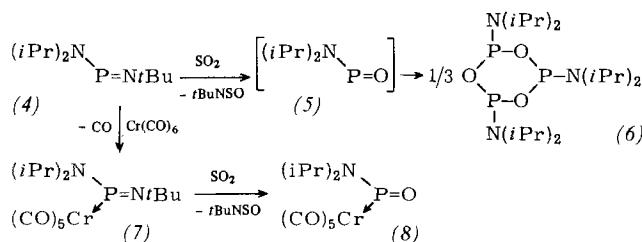
### Komplex-Stabilisierung eines Aminooxophosphans (Phosphinidenoxids)<sup>[\*\*]</sup>

Von Edgar Niecke, Monika Engelmann, Hans Zorn,  
Bernt Krebs und Gerald Henkel<sup>[\*]</sup>

Während stabile Methylenphosphane (1) und Iminophosphane (2) in jüngster Zeit bekannt geworden sind, steht der Existenzbeweis für die Phosphor-Sauerstoff-(p—p)<sub>π</sub>-Bindung wie in (3) noch aus, wenngleich Abspaltreaktionen auf die Bildung derartiger Spezies hinweisen<sup>[2]</sup>. So wurde kürzlich aus dem Amino-iminophosphoran (4) und Schwefeldioxid



das Trioxatriphosphorin (6) erhalten, das wahrscheinlich durch orientierungsspezifische Cycloaddition des intermedialen Aminooxophosphans (Phosphinidenoxids) (5) entsteht<sup>[1]</sup>. Durch Übertragung der  $SO_2$ -Reaktion auf den Iminophosphoran-Komplex (7) gelang es uns nun, das Amino-oxophosphoran als Komplex (8) abzufangen.



Die Verbindungen (7) und (8) sind schwach gelbe, kristalline, gegenüber Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff empfindliche Feststoffe. Zusammensetzung und Konstitution sind

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, M. Engelmann, Dipl.-Chem. H. Zorn

Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[\*\*] 19. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: [1].

durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und NMR-Spektren sowie für (8) durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Das Massenspektrum (Varian 311 A, 70 eV, Direkteinlaß) von (7) ( $L=(iPr)_2NPN/Bu$ ) bzw. (8) ( $L=(iPr)_2NPO$ ) zeigt neben dem Molekülion  $LCr(CO)_5^+$  [ $m/e = 394$  (3%) bzw. 339 (4%)] die durch sukzessive  $CO$ -Abspaltung resultierenden Bruchstücke  $LCr(CO)_n^+$  ( $n=4-0$ ), wobei das Fragmention  $LCr^+$  ( $m/e = 257$  bzw. 199) als Basislinie auftritt. Im IR- und Raman-Spektrum (Tabelle 1) von (7) und (8) erscheinen im Erwartungsbereich von  $\nu(CO)$  fünf Banden, was als Folge einer starken Störung der lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie der  $Cr(CO)_5$ -Gruppe verstanden werden kann. Die bei (8) beobachtete Frequenzverschiebung nach höheren Wellenzahlen ist möglicherweise auf die stärkeren  $\pi$ -Acceptoreigenschaften des Aminooxophosphoran-Liganden zurückzuführen.

Tabelle 1. Charakteristische IR- [a] und Raman-Daten [b] der Verbindungen (7) und (8).

IR	(7)	IR	(8)	für
	Raman		Raman	( $C_{4v}$ )
2072 s	2072 m-s	2080 s	2082 m-s	$A_1^1$
1984 s	1986 vs	1995 m	1996 vs	$B_1$
1960 sh	1960 m	1985 s	1985 m-s	$\nu(CO)$
1952 vs	1950 sh	1965	1963 s	$A_1^2$
1940 sh	1937 s	1935 vs	1940 w	E
1340 m, br.	1344 s, br. [c]	1198 m	1203 s [d]	

[a] Nujol-Verreibung. [b] Festkörper. [c]  $\nu(P=N)$ . [d]  $\nu(P=O)$ .

Die breite und intensive Raman-Linie bei  $1344\text{ cm}^{-1}$  in (7) ist wie bei anderen Iminophosphoran-Komplexen<sup>[3]</sup> der durch Koordination verstärkten  $P=N$ -Bindung in (2):  $1242\text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup> zuzuordnen. In (8) tritt eine vergleichbar intensive Raman-Bande um  $1200\text{ cm}^{-1}$  auf; sie sollte demnach von einer Valenzschwingung mit überwiegendem  $P=O$ -Charakter herrühren.

Tabelle 2.  $^{31}P$ -,  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten der Verbindungen (7) und (8) [a].

	(7)	(8)
$\delta(^3P)$	224.0	319.2
$\delta(^1H)$ ( $J_{HP}$ [Hz])		
$tBu$	1.40	—
$iPr$	1.17, 3.77 [b] (15.3)	1.23, 3.25 [b] (13.5)
$\delta(^{13}C)$ ( $J_{CP}$ [Hz])		
$tBu$	33.5 (5.9), 57.0 (1.9)	—
$iPr$	22.2 (3.3), 48.9 (9.6)	22.4 (3.3), 50.2 (10.3)
$CO_{eq}$	215.1 (16.0)	213.9 (18.7)
$CO_{ax}$	220.3 (3.6)	218.2

[a] 20proz. Lösung in  $CDCl_3$ ;  $H_3PO_4$  ext. ( $^{31}P$ ) oder TMS ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) int.;  $25^\circ C$ .

[b]  $^3J_{HH} = 6.7$  (7), 5.9 Hz (8).

Das  $^1H$ - und  $^{13}C$  ( $^1H$ )-NMR-Spektrum zeigt für (7) und (8) die erwarteten Signalgruppen (Tabelle 2). Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von (7) äußert sich die Koordination des Iminophosphans in der typischen Hochfeldverschiebung<sup>[3,5]</sup> [ $\delta = 224.0$ ; zum Vergleich:  $\delta = 295.2$  in (4)]. Der Ersatz der *tert*-Butylimino-Gruppe in (7) durch den Sauerstoff (8) führt hingegen zu einer starken Entschirmung des Phosphoratoms ( $\delta = 319.2$ ), was darauf schließen lässt, daß der Phosphor in (5) beträchtlich elektrophiler als in (4) ist. Diese Befunde sind in Einklang mit der extremen Reaktivität eines „freien“ Amino-oxophosphans.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes (8)<sup>[6]</sup>. Das zentrale Phosphoratom ist, wie in den bisher strukturanalytisch untersuchten Iminophosphoran-Komplexen

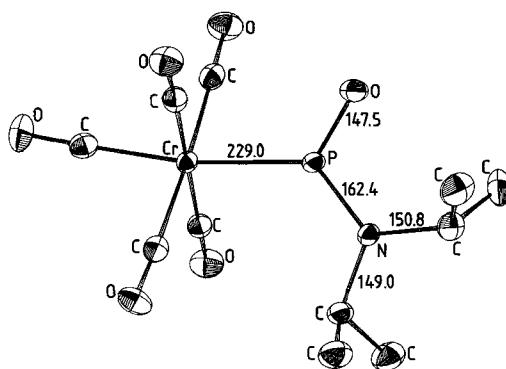


Abb. 1. Molekülstruktur von (8) (ohne H-Atome; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit) mit den wichtigen Bindungslängen (pm;  $\sigma = 0.2$  pm). Weitere Bindungsdaten: O—P—N 120.6(1) $^\circ$ , O—P—Cr 111.4(1) $^\circ$ , N—P—Cr 128.0(1) $^\circ$ , Cr—C<sub>ax</sub> 188.4(2) pm, Cr—C<sub>eq</sub> 190.2-191.4(2) pm.

(CO)<sub>5</sub>CrL [L = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NP=NR<sub>2</sub>, tBuHN=NSiMe<sub>3</sub>]<sup>[3c]</sup> trigonal-planar koordiniert. Der extrem kurze P—N<sub>Amin</sub>-Abstand<sup>[7]</sup> sowie die P=O-Bindungslänge, die mit der Bindungslänge in Trimethylphosphinoxid vergleichbar ist<sup>[8]</sup>, sind mit einer pseudoallylischen Wechselwirkung R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>—P<sup>+</sup>—O vereinbar. Dies ist in Einklang mit der nahezu planaren Anordnung des C<sub>2</sub>N—P=O-Skeletts; der Diederwinkel zwischen der C<sub>2</sub>N- und der NPO-Ebene beträgt nur 1.6 $^\circ$ . Der P—Cr-Abstand ist signifikant kürzer als in entsprechenden Iminophosphan-Komplexen<sup>[3c]</sup>, was auf bessere  $\pi$ -Acceptoreigenschaften des Aminooxophosphan-Liganden zurückzuführen sein sollte. Diese Eigenschaften resultieren aus der höheren Orbitalelektronegativität des Phosphors in (8) gegenüber der in den Iminophosphanen.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Umsetzungen werden unter N<sub>2</sub> in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

(7): 4.4 g (22 mmol) (4) und 5.0 g (23 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>, gelöst in 250 ml Tetrahydrofuran (THF), werden in einem Photoreaktor bei -5°C solange bestrahlt, bis etwa 2/3 der berechneten CO-Menge entstanden sind. Anschließend wird die Lösung auf 50 ml eingeengt und unumgesetztes Cr(CO)<sub>6</sub> abfiltriert. Der Rückstand nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird zweimal aus n-Hexan umkristallisiert; Ausbeute 2.8 g (32%) (7), Fp = 95-98°C (Zers.).

(8): In eine Lösung von 2.1 g (5.3 mmol) (7) in 20 ml Ether werden bei -30°C etwa 15 mmol über CaCl<sub>2</sub> getrocknetes SO<sub>2</sub> eingeleitet. Unumgesetztes SO<sub>2</sub> wird bei -30°C abgezogen und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Rohprodukt nach dem Abziehen des Lösungsmittels sowie des entstandenen tBuNSO [ca. 80% (8)] wird durch Sublimation bei 50°C/0.1 Torr gereinigt; Ausbeute 0.9 g (43%) (8), Fp = 93-96°C (Zers.).

Eingegangen am 9. Januar 1980,  
ergänzt am 8. April 1980 [Z 542 b]

#### CAS-Registry-Nummern:

(4): 63950-84-5 / (6): 74563-07-8 / (7): 74592-15-7 / (8): 74592-16-8 / SO<sub>2</sub>: 7446-09-5 / tBuNSO: 38662-39-4 / Cr(CO)<sub>6</sub>: 13007-92-6.

- [1] E. Niecke, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 92, 737 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 9 (1980).
- [2] H. Quast, M. Heuschmann, 2nd Int. Symposium on Inorganic Ring Systems, Göttingen 1978; *Angew. Chem.* 90, 921 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 867 (1978), zit. Lit.
- [3] E. Niecke, R. Kröher, G. Ringel, *Chemiedozententagung*, Marburg 1977; G. Ringel, Dissertation, Universität Göttingen 1977; S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142, 185, 195 (1977); E. Niecke, G. Ringel, S. Pohl, noch unveröffentlicht.
- [4] H. Zorn, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1975.
- [5] O. J. Scherer, N. Kuhn, H. Jungmann, *Z. Naturforsch. B* 33, 1321 (1978).

- [6] (8) kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 1126.2(3)$ ,  $b = 2186.4(5)$ ,  $c = 632.6(2)$  pm,  $\beta = 100.65(3)^\circ$ ,  $V = 1530.8 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (bei -130°C). Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 2661 beobachteten Reflexen konvergierte zum ungewichteten R-Wert von 3.5%.
- [7] Eine vergleichbare Bindungslänge wird in Ionen vom Typ [N—P=O]<sup>+</sup> beobachtet: S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 32, 1342 (1977); A. H. Cowley, M. C. Cusner, J. S. Szabota, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7784 (1978).
- [8] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*. Elsevier, Amsterdam 1974.

#### Eine elektrochemisch einführbare Aminoschutzgruppe für die Peptidsynthese<sup>[\*\*]</sup>

Von Mohamed Hassen Khalifa, Günther Jung und Anton Rieker<sup>[\*]</sup>

Sterisch gehinderte Phenole des Typs (1) lassen sich in Acetonitril elektrochemisch zu den Phenyloxylium-Ionen oxidieren, die in Gegenwart von Nucleophilen (Wasser bzw. Alkohole und Amine) *p*-Chinole bzw. *p*-Chinolderivate<sup>[1,2]</sup> bilden. Diese Synthese verläuft in der Regel mit so hoher Spezifität und Ausbeute, wie sie bei chemischen Oxidationen selten erreicht wird.

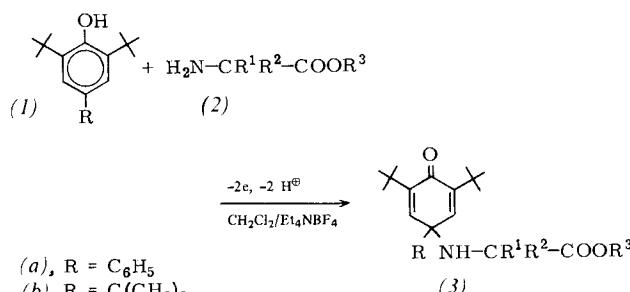
Wir berichten über die Anwendung der elektrochemischen Oxidation 2,4,6-trisubstituierter Phenole zur Synthese neuer N-geschützter Aminosäure- und Peptidderivate. Dazu eignet sich das aus 2,6-Di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und Reduktion mit Zink/HCl leicht zugängliche 3,5-Di-*tert*-butyl-4-biphenylool<sup>[3,4]</sup> (1a). Die Einführung der neuen Schutzgruppe 3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxo-1-phenyl-2,5-cyclohexadienyl (PChd) gelingt durch anodische Oxidation von (1a) in Dichlormethan in Gegenwart der freien Aminosäureester (2) bei einem Anodenpotential von +1300 mV vs. Ag/0.01 M Ag<sup>+</sup> an der Platinenelektrode in ungeteilter Zelle.

Die N-(PChd)-Aminosäureester (3a) (Tabelle 1) bilden sich in den meisten Fällen glatt, mit hoher Selektivität und racemisierungsfrei. Mehrfunktionelle Aminosäuren müssen bis auf die zu schützende Aminogruppe blockiert werden.

Die alkalistabile PChd-Gruppe lässt sich mit 50% Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan innerhalb von 15 min bei 25°C quantitativ abspalten. Dabei entsteht aus der Schutzgruppe wieder ein Phenol (4)<sup>[5]</sup>, das vom Aminosäureester (5) leicht durch Extraktion mit Diethylether zu trennen ist.

Diese milden Acidolysebedingungen ermöglichen eine selektive Verwendung neben Benzoyloxycarbonyl-, Benzoyloxy- und Benzylester-Schutzgruppen, auch bei Synthesen mit repetitiven Kupplungs- und Deblockierungsschritten.

Besonders vorteilhaft ist die quantitative hydrogenolytische Abspaltung mit Pd/C (10%) in Methanol, wobei die



[\*] Dr. M. H. Khalifa, Prof. Dr. G. Jung, Prof. Dr. A. Rieker [\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.