

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

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

CAS-Registry-Nummern:

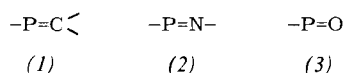
(1): 63950-84-5 / (2): 38662-39-4 / (4): 74563-07-8 /  $\text{SO}_2$ : 7446-09-5.

- [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 schärferen 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%,  $\text{OPNCHMe}^+$ ).  
[6] Die Existenz von mindestens einem weiteren Isomer (<2%) im Gleichgewicht mit (4) konnte  $^{31}\text{P}$ -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).

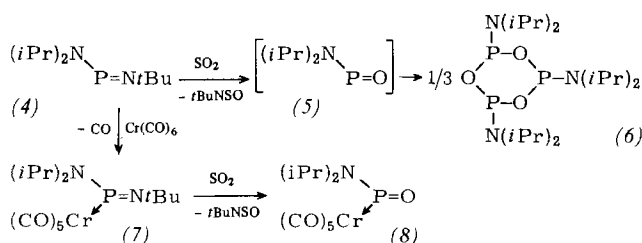
## Komplex-Stabilisierung eines Amino-oxophosphans (Phosphinidenoxids)\*\*\*

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

Während stabile Methylenphosphane (1) und Imino-phosphane (2) in jüngster Zeit bekannt geworden sind, steht der Existenzbeweis für die Phosphor-Sauerstoff-(p-p)- $\pi$ -Bindung wie in (3) noch aus, wenngleich Abfangreaktionen auf die Bildung derartiger Spezies hinweisen<sup>[2]</sup>. So wurde kürzlich aus dem Amino-iminophosphan (4) und Schwefeldioxid



das Trioxatriphosphorin (6) erhalten, das wahrscheinlich durch orientierungsspezifische Cycloaddition des intermediären Amino-oxophosphans (Phosphinidenoxids) (5) entsteht<sup>[1]</sup>. Durch Übertragung der  $\text{SO}_2$ -Reaktion auf den Imino-phosphan-Komplex (7) gelang es uns nun, das Amino-oxophosphan 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  
Gievenacker 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) ( $\text{L} = (i\text{Pr})_2\text{NPNtBu}$ ) bzw. (8) ( $\text{L} = (i\text{Pr})_2\text{NPO}$ ) zeigt neben dem Molekülion  $\text{LCr(CO)}_5^+$  [ $m/e = 394$  (3%) bzw. 339 (4%)] die durch sukzessive CO-Abspaltung resultierenden Bruchstücke  $\text{LCr(CO)}_n^+$  ( $n = 4-0$ ), wobei das Fragmention  $\text{LCr}^+$  ( $m/e = 257$  bzw. 199) als Basislinie auftritt. Im IR- und Raman-Spektrum (Tabelle 1) von (7) und (8) erscheinen im Erwartungsbereich von  $\nu(\text{CO})$  fünf Banden, was als Folge einer starken Störung der lokalen  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie der  $\text{Cr(CO)}_5$ -Gruppe verstanden werden kann. Die bei (8) beobachtete Frequenzverschiebung nach höheren Wellenzahlen ist möglicherweise auf die stärkeren  $\pi$ -Acceptoreigenschaften des Amino-oxophosphan-Liganden zurückzuführen.

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

IR	Raman	IR	Raman	für ( $\text{C}_{4v}$ )
2072 s	2072 m-s	2080 s	2082 m-s	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
1984 s	1986 vs	1995 m	1996 vs	
1960 sh	1960 m	1985 s	1985 m-s	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>
1952 vs	1950 sh	1965	1963 s	
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]  $\nu(\text{P=N})$ . [d]  $\nu(\text{P=O})$ .

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

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

	(7)	(8)
$\delta(^{31}\text{P})$	224.0	319.2
$\delta(^1\text{H})$ ( $J_{\text{HP}}$ [Hz])		
tBu	1.40	—
iPr	1.17, 3.77 [b] (15.3)	1.23, 3.25 [b] (13.5)
$\delta(^{13}\text{C})$ ( $J_{\text{CP}}$ [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)
$\text{CO}_{\text{eq}}$	215.1 (16.0)	213.9 (18.7)
$\text{CO}_{\text{ax}}$	220.3 (3.6)	218.2

[a] 20proz. Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. ( $^{31}\text{P}$ ) oder TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) int.;  $25^\circ\text{C}$ . [b]  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  (7), 5.9 Hz (8).

Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für (7) und (8) die erwarteten Signalgruppen (Tabelle 2). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von (7) äußert sich die Koordination des Imino-phosphans 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 Imino-phosphan-Komplexen

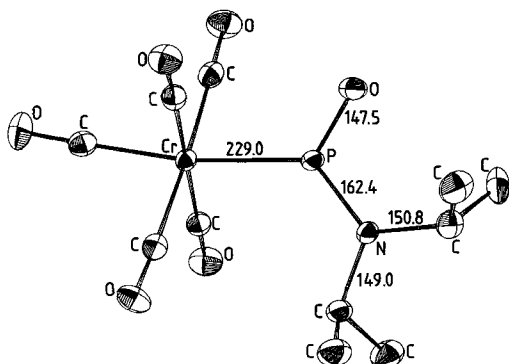


Abb. 1. Molekülstruktur von (8) (ohne H-Atome; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit) mit den wichtigen Bindungslängen (pm;  $\sigma = 0.2$  pm). Weitere Bindungsdaten: O—P—N 120.6(1)°, O—P—Cr 111.4(1)°, N—P—Cr 128.0(1)°, Cr—C<sub>ax</sub> 188.4(2) pm, Cr—C<sub>eq</sub> 190.2–191.4(2) pm.

(CO)<sub>5</sub>CrL [L = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NP=N<sup>+</sup>tBu, tBuHNP=N<sup>+</sup>SiMe<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 Trimethylphosphanoxid vergleichbar ist<sup>[8]</sup>, sind mit einer pseudoallylischen Wechselwirkung R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>—P<sup>+</sup>—O<sup>−</sup> 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°. 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 eingeeengt 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)°, *V* = 1530.8 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4 (bei −130 °C). Die Verfeinerung mit den Strukturdaten von 2661 beobachteten Reflexen konvergierte zum ungewichteten *R*-Wert von 3.5%.
- [7] Eine vergleichbare Bindungslänge wird in Ionen vom Typ [N<sup>−</sup>—P<sup>+</sup>—N<sup>+</sup>]<sup>+</sup> beobachtet: S. Pohl, Z. Naturforsch. B 32, 1342 (1977); A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, J. Am. Chem. Soc. 100, 7784 (1978).
- [8] D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974.

## Eine elektrochemisch einföhrbare 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 Phenoxylum-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.

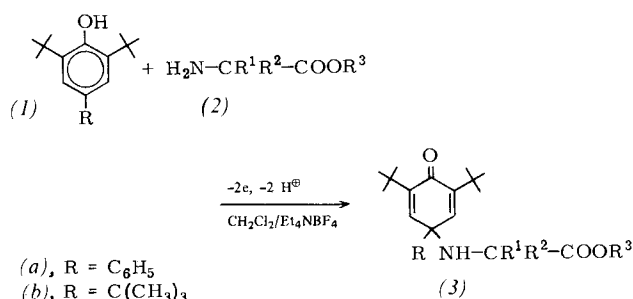
Wir berichten über die Anwendung der elektrochemischen Oxidation 2,4,6-trisubstituierter Phenole zur Synthese neuer *N*-geschützter Aminosäure- und Peptidderivate. Dazu eignet sich das aus 2,6-Di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und Reduktion mit Zink/HCl leicht zugängliche 3,5-Di-*tert*-butyl-4-biphenylol<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 Platinelektrode 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 Benzyloxycarbonyl-, Benzyloxy- 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.