

Kristalle von **1** und **2** wurden aus einer konzentrierten CHCl_3 -Lösung durch Überschichten mit Ethanol gewonnen. **1** und **2** kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P2_1/c$ ^[3]. In Abbildung 1 ist eine Elementarzelle der Kristallstrukturen von **1** und **2** dargestellt. Die Komplexe sind monomer, in *trans*-Stellung zum Arylliganden befindet sich kein weiterer Ligand. Die nächsten nichtbindenden Nachbarn des Metallatoms sind die Atome C21 und C61 der Phenylsubstituenten in 2- bzw. 6-Stellung mit Abständen von 3.185 Å bzw. 3.158 Å sowie die Atome C21-C26 eines benachbarten Komplexes im Abstand von 3.613-3.962 Å und die zugehörigen H-Atome H22-H26 mit Abständen von 3.96-4.64 Å. Die Cu-C11- und die Ag-C11-Bindung ist aufgrund der niedrigen Koordinationszahl sehr kurz (1.890(6) bzw. 1.902(5) Å). Erfahrungswerte für derartige kovalente Einfachbindungen liegen üblicherweise im Bereich von 1.97-2.16 Å bzw. von 2.04-2.17 Å^[2c].

Die ungewöhnliche Koordinationszahl 1 war Anlaß für Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe. Sie wurden bisher vor allem am Beispiel von **1** durchgeführt. Raumbeanspruchende Lewis-Basen wie das Lösungsmittel THF sowie Pyridin und *tert*-Butylisocyanid werden nicht koordiniert. Kleine Moleküle wie CO und NO werden hingegen gebunden. NO bildet mit **1** in THF das Addukt $[\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}(\text{NO})]$ **3**. Aus der Lösung können blaßgelbe Kristalle auskristallisiert werden. Der NO-Ligand gibt sich IR-spektroskopisch durch die NO-Valenzschwingung bei 1740 cm^{-1} zu erkennen. Die Reaktion von **1** mit CO in THF ergibt $[\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}(\text{CO})]$ **4**, das sich jedoch beim langsamen Abblasen des Lösungsmittels mit CO unter Abscheidung von Kupfer zerstört. Das IR-Spektrum der Lösung von **4** zeigt die $\nu_{(\text{CO})}$ -Bande bei 1965 cm^{-1} .

Arbeitsvorschrift

1/2: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden bei -80°C CuCl bzw. AgCl (2 Äquiv.) langsam zu der Grignard-Lösung [4] gegeben. Man erhält eine weiße Suspension, die 24 h bei -80°C gerührt wird. Danach wird langsam auf -10°C erwärmt und nochmals 12 h gerührt. Man filtriert bei -10°C von unlöslichen Bestandteilen ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Das blaßgelbe Rohprodukt wird zur Kristallzucht in wenig Chloroform gelöst und mit Ethanol überschichtet. Bei Raumtemperatur erhält man nach einigen Tagen farblose, durchsichtige, plattenförmige Kristalle von **1** bzw. **2** (Ausbeute ca. 65%).

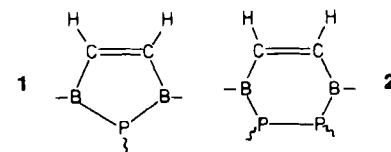
Eingegangen am 1. Dezember 1987 [Z 2520]

- [1] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1087, 1156, 1304.
- [2] a) G. van Koten, J. G. Noltes in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, Vol. II, Kap. 14, S. 709; b) R. J. Puddephatt, *ibid.* Vol. II, Kap. 15, S. 766; c) *ibid.* Vol. II, Kap. 14, S. 725ff.
- [3] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator). **1**: $a=10.657(4)$, $b=15.083(9)$, $c=12.526(9)$ Å, $\beta=113.61(4)^\circ$, $V=1844.8$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}}=1.329$ g cm $^{-3}$. **2**: $a=10.636(2)$, $b=15.105(4)$, $c=12.534(4)$ Å, $\beta=113.55(2)^\circ$, $V=1845.9$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}}=1.487$ g cm $^{-3}$. 1946 (1710) unabhängige beobachtete Reflexe mit $I>3\sigma(I)$ ($3^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$, $3^\circ \leq 2\theta < 25^\circ$). Die Strukturen wurden durch Patterson-Synthese gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden für **1** durch Differenzfouriermethoden lokalisiert und bei der Verfeinerung in der Struktur faktorrechnung berücksichtigt. Für **2** wurden alle H-Atomlagen berechnet. $R=0.041$, $R_w=0.044$ [$R=0.082$, $R_s=0.107$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52835, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.

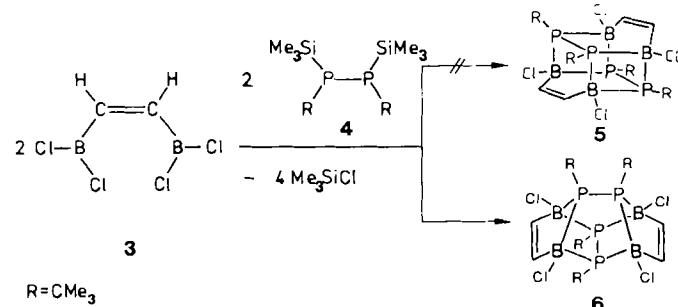
Neuartige Bor-Phosphor-Käfige mit $\text{C}_4\text{B}_4\text{P}_4$ - und $\text{C}_2\text{B}_4\text{P}_4$ -Gerüsten*

Von Matthias Drieß, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Phosphinoborane kommen im Gegensatz zu Aminoboranen überwiegend als cyclische Dimere oder Trimere vor^[1,2]. Erfolgt allerdings eine elektronische Stabilisierung durch Aminosubstituenten am Boratom oder eine kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten an Bor- und Phosphoratom, so sind Phosphinoborane monomer^[2b,3]. Auch Derivate der Heterocyclen 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborol **1**^[4] und 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin **2**^[5] mit Aminosubstituenten an Bor sind monomer. Uns gelang nun die Synthese eines Derivats von **2**, das dimer ist.



Aus **3** und 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan **4** entsteht unter Abspaltung von Me_3SiCl als Dimer nicht die cubanartige Verbindung **5**, sondern überraschenderweise die farblose, konstitutionsisomere Verbindung **6** mit dem Cunean-Käfig als Strukturelement. Sie ist damit analog zu S_4N_4 oder dem Hittorf-Phosphor aufgebaut. **6** ist bis ca. 100°C gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit stabil. Im Gegensatz zu Verbindungen vom Typ **1** und **2** reagiert **6** nicht mit Schwefel oder Selen in siedendem Toluol.



Das ^1H - ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Singulets für die *tert*-Butyl-Protonen und das ^{31}P - ^1H -NMR-Spektrum bei 220 K zwei Triplets, die durch ^{11}B - ^{31}P -Kopplungen verbreitert sind. Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta=4.2$ ($b_{1/2}=170$ Hz) ist in einem für vierfach koordiniertes Bor charakteristischen Bereich. Diese Befunde sind nicht mit einer Struktur **5**, wohl aber mit einer Struktur **6** in Einklang. Diese wird darüber hinaus durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abb. 1)^[6], nach der **6** in zwei Modifikationen auftritt, von denen eine zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle enthält. Die Strukturen der Moleküle unterscheiden sich jedoch nicht signifikant.

Die Bildung von **6** innerhalb von zwölf Stunden (bei 300 K) kann ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Dabei zeigt sich, daß die Eliminierung von Me_3SiCl in zwei Schritten über eine noch nicht charakteri-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, M. Drieß, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

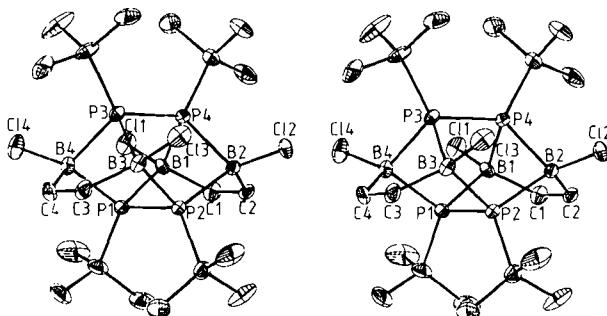
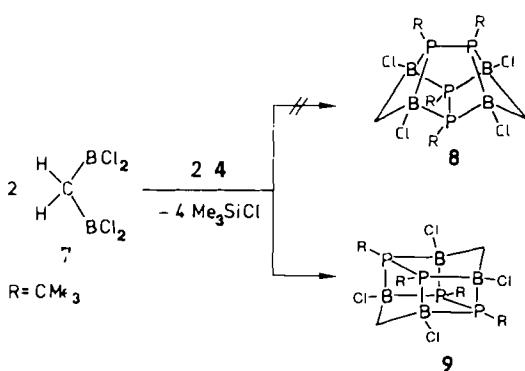


Abb. 1. Stereobild der Struktur von 6 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen für Modifikation I: 0.003–0.015 Å, 0.2–0.8°; für Modifikation II: 0.002–0.009 Å, 0.1–0.5°; Mittelwerte für die drei Moleküle): PI-P2 2.273, P3-P4 2.254, PI(2)-B 2.02, P3(4)-B 2.000, B-C 1.573, C-C 1.330; B-PI(2)-B 110.3, B-P3(4)-B 86.7, PI(2)-P2(1)-B 96.7, P3(4)-P4(3)-B 104.9, PI(2)-B-C 110.2, P3(4)-B-C 100.8, P-B-P 95.0, C-C-B 116.7.

sierte Zwischenstufe abläuft und daß diese sich quantitativ in 6 umwandelt (^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle).

Um zu erfahren, inwieweit die Art der Kohlenwasserstoffbrücke die Käfigbildung beeinflußt, haben wir anstelle der Vinylen- die Methylengruppe eingebaut. Bei der Reaktion von $\text{CH}_2(\text{BCl}_2)_2$ 7 mit 4 wird nicht die zu 6 analogen Verbindung 8, sondern das farblose, konstitutionsisomere 9 gebildet, das in CH_2Cl_2 und CH_3CN mäßig löslich und gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit ähnlich stabil wie 6 ist.



Aus den ^1H - ^{31}P - und ^{31}P - ^1H -NMR-Spektren^[7] von 9 folgt eine hochsymmetrische Anordnung der Atome im Molekül, die durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen wird (Abb. 2)^[8]. 9 enthält zwei über Donor-Acceptor-Bindungen verknüpfte CB_2P_2 -Fünfringe, während 8 zwei weniger günstige CB_2P -Vierringe aufweisen würde.

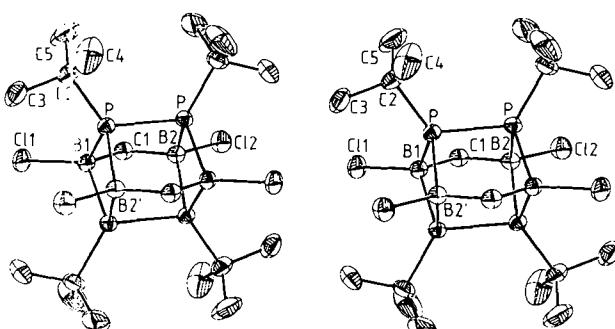


Abb. 2. Stereobild der Struktur von 9 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P 2.242(1), P-B 2.041, 2.036(2), B-C 1.584, 1.587(4); P-P-B 95.0(1), BI-P-B' 93.9(1), C1-B-P 110.3, 110.0(1), BI-CI-B 110.3(2).

Experimentelles

6 (2,3,8,9-Tetra-*tert*-butyl-1,4,7,10-tetrachlor-2,3,8,9-tetraphosphonia-1,4,7,10-tetraboratpentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,8}]dodeca-5,11-dien): 3.4 g (17.8 mmol) 3 werden in 200 mL CH_2Cl_2 bei -20°C vorgelegt. Zu dieser kräftig gerührten Lösung tropft man 5.73 g (17.8 mmol) 4 in 100 mL CH_2Cl_2 . Die orangegelbe, klare Lösung läßt man anschließend auf Raumtemperatur kommen und röhrt sie 12 h. Nach dem Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum bleibt ein orangefarbenes Pulver zurück, das aus Toluol (-30°C) umkristallisiert wird. - Ausbeute: 2.95 g (56%) 6, $F_p=308^\circ\text{C}$ (Zers.), korrekte $\text{C}, \text{H}, \text{P}$ -Analyse. ^1H - ^{31}P -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta=1.49$ (s, 18 H), 1.61 (s, 18 H); ^3P - ^1H -NMR (80.0 MHz, CD_2Cl_2 , 220 K): $\delta=19.92$ (t, 2 P, $J_{\text{PP}}=87.5$ Hz), 14.70 (t, 2 P); ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta=32.82$ (m, 6 C; CCH_3), 33.38 (m, 6 C; CCH_3), 43.18 (m, 2 C; CCH_3), 43.26 (m, 2 C; CCH_3), 145.08 (br. s, 4 C; CB); MS (CI, CH_4): m/z 588 (40%, M^+), 531 (6%, $[M-t\text{Bu}]^+$), 474 (4%, $[M-2\text{tBu}]^+$), 57 (100%, $t\text{Bu}^2$).

9 (2,3,7,8-Tetra-*tert*-butyl-1,4,6,9-tetrachlor-2,3,7,8-tetraphosphonia-1,4,6,9-tetraboratpentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan): Zu 3.03 g (17 mmol) 7 in 300 mL CH_2Cl_2 werden 5.49 g (17 mmol) 4 in 100 mL CH_2Cl_2 bei -40°C langsam getropft. Nach Erwärmen auf ca. 80 ml. eingeengt und 24 h stehengelassen. Dabei kristallisiertes 9 wird zur weiteren Reinigung mit warmem CCl_4 gewaschen. Ausbeute: 2.02 g (42%), $F_p=218^\circ\text{C}$ (Zers.), korrekte $\text{C}, \text{H}, \text{P}$ -Analyse. ^1H - ^{31}P -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=1.78$ (s, 36 H), 1.45 (br. s, 4 H); ^3P - ^1H -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 210 K): $\delta=-2.03$ (br. s); ^{11}B -NMR (29.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=8.6$ (s, $b_{1/2}=130$ Hz); ^{13}C - ^1H -NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=33.45$ (m, 12 C; CCH_3), 43.41 (m, 4 C, CCH_3), ein Signal für CB wurde nicht beobachtet; MS (EI, 70 eV): m/z 564 (3%, M^+), 507 (23%, $[M-t\text{Bu}]^+$), 451 (24%, $[M-t\text{Bu}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$), 282 (4%, $[M/2]^+$), 57 (100%, $t\text{Bu}^2$).

Eingegangen am 5. Oktober 1987 [Z 2458]

CAS-Registry-Nummern:

3: 18447-36-4 / 4: 55793-25-4 / 6: 112969-18-3 / 7: 40710-68-7 / 9: 112969-19-4.

- [1] J. R. Wasson, *Boron-Phosphorus Compounds* in: Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie. Borverbindungen* Band 19/3, S. 93.
- [2] G. Fritz, E. Sattler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 413 (1975) 193; b) R. Köster, *Diorganophosphinoborane* in: Houben-Weyl-Müller, *Borverbindungen*, Band 13/3b, S. 386.
- [3] H. Nöth, W. Schrägle, *Z. Naturforsch. B* 16 (1961) 473.
- [4] M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 99 (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 781.
- [5] M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, unveröffentlicht.
- [6] 6 kristallisiert in zwei Modifikationen. I: Raumgruppe $P2_{1}ab$, $a=12.703(3)$, $b=14.893(7)$, $c=16.263(4)$ Å, $V=3077$ Å 3 , $Z=4$. Verfeinerung mit 2475 Reflexen ($I \geq 2\sigma(I)$). Zwei Kreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan), $R=0.058$ (Cl, P, C, B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen) [9]. - II: Raumgruppe $P2_{1}/c$, $a=10.236(4)$, $b=18.107(7)$, $c=33.239(11)$ Å, $\beta=98.66(3)^\circ$; $V=6090$ Å 3 , $Z=8$. Verfeinerung mit 5411 Reflexen ($I \geq 2\sigma(I)$). Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan), $R=0.042$ (Cl, P, C, B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen) [9].
- [7] Wir danken Herrn Donnick, Universität Karlsruhe, für die Spektren.
- [8] 9: Raumgruppe $C2/m$, $a=13.564(4)$, $b=11.657(3)$, $c=9.910(3)$ Å, $\beta=11.84(3)^\circ$; $V=1433$ Å 3 , $Z=2$. Verfeinerung mit 1584 Reflexen ($I \geq 2\sigma(I)$). Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan), $R=0.034$ (Cl, P, C, B anisotrop, Methylgruppen teilweise als starre Gruppen) [9].
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52758, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese und Eigenschaften von N^{α} -Di-*tert*-butoxycarbonyl- und N^{α} -Benzoyloxycarbonyl-*tert*-butoxycarbonylaminosäuren**

Von Kerstin Gunnarsson, Leif Grehn und Ulf Ragnarsson*

Benzoyloxycarbonyl(Z)-^[1] und *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-aminoäuren^[2,3] sind in der modernen Peptidsynthese De-

[*] Dr. U. Ragnarsson, K. Gunnarsson, B. Sc., Dr. L. Grehn
Institute of Biochemistry, University of Uppsala, BMC
Box 576, S-75123 Uppsala (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Science Research Council und vom National Swedish Board for Technical Development gefördert. K. G. dankt der Sven and Lilly Lawski Foundation für ein Forschungsstipendium.