

Abb. 3. Absorptionsänderung ΔA während der Umsetzung von **1** mit **2** ohne **4** (----) sowie unter Zusatz eines Äquivalents **E-4** (- - -) oder **E/Z-4** im photostationären Gleichgewicht bei 366 nm (---).

ments etwa 5–10% der Reaktionspartner **1** und **2** in Form dieser termolekularen Komplexe [**1·2·(Z)-4**] vorliegen. Die hohen effektiven Molaritäten in diesen Komplexen können zu einer drastischen Beschleunigung der Reaktion führen, wenn die Reaktionspartner innerhalb des supramolekularen Assoziats geeignet positioniert sind. Kalottenmodelle und Rechnungen (MacroModel) liefern mehrere Konformationen für den Komplex [**1·2·(Z)-4**], in denen die reaktiven Gruppen von **1** und **2** räumlich benachbart sind, und die zu durchlaufende tetraedrische Zwischenstufe fest an das Templat gebunden wird. Für das ausgedehntere **E**-Isomer ist die Bildung katalytisch aktiver Strukturen dagegen nicht möglich, ohne den termolekularen Komplex energetisch ungünstig zu verzerren^[15]. Somit kann die katalytische Aktivität des Templates **4** durch dessen photochemisch induzierte Geometrieänderung gesteuert werden.

Wir konnten somit ein Beispiel für eine photokontrollierte Templatkatalyse vorstellen, bei dem das Zusammenwirken von photoschaltbaren und katalytischen Einheiten biologischer Phototrigger wie Rhodopsin nachgeahmt wird.

Eingegangen am 16. September 1994 [Z 7323]

Stichworte:

Isomerisierungen · Photochemie · Templatsynthesen

- [1] *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] I. Willner, B. Willner in *Bioorganic Photochemistry, Vol. 2: Biological Applications of Photochemical Switches* (Hrsg.: H. Morrison), Wiley, New York, 1993, S. 1–110.
- [3] a) S. Shikai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *121*, 67–104, zit. Lit.; b) K. H. Neumann, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 520–522; c) H.-W. Losenkamp, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1225–1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *31*, 1189–1191; d) I. Cabrera, A. Dittrich, H. Ringsdorf, *ibid.* **1991**, *103*, 106–108 bzw. **1991**, *30*, 76–78; e) I. Willner, S. Marx, Y. Eichen, *ibid.* **1992**, *104*, 1255–1257 bzw. **1992**, *31*, 1243–1244; f) I. Willner, S. Rubin, J. Wonner, F. Effenberger, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3150–3151; g) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439–1442; h) T. Hohsaka, K. Kawashima, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 413–414; i) M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *ibid.* **1994**, *116*, 7913–7914.
- [4] a) L. Stryer, *Annu. Rev. Neurosci.* **1986**, *9*, 87–119; b) P. A. Liebman, K. R. Parker, E. A. Dratz, *Ann. Rev. Physiol.* **1987**, *49*, 765–791; c) F. Siebert in Lit. [1], S. 756–792.
- [5] a) R. J. Pieters, I. Huc, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1667–1669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1579–1581; b) *Tetrahedron*, im Druck; c) I. Huc, R. J. Pieters, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

- [6] a) M. M. Conn, G. Deslongchamps, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3448–3557; b) R. J. Pieters, J. Rebek, Jr., *Recd. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1993**, *112*, 330–334.
- [7] Azobenzol wurde wegen seiner ausgeprägten Geometrieänderung bei der Isomerisierung als photoschaltbares Chromophor gewählt. Zur Struktur von (*E*)- und (*Z*)-Azobenzolen siehe R. Allmann in *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1975, S. 23–52.
- [8] H. M. Grotta, C. J. Riggle, A. E. Bearse, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2474–2476.
- [9] E. Barles, N. H. Wassermann, B. F. Erlanger, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 1820–1823.
- [10] Um reines (*E*)-**4** zu erhalten, wurde die letzte Stufe und die chromatographische Reinigung unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Alle neuen Verbindungen wurden durch 300 MHz ¹H-NMR-Spektroskopie und durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie charakterisiert.
- [11] a) H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248–258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 224–235; b) H. Rau in Lit. [1], S. 165–192; c) J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481–493.
- [12] Für die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm wurde eine 4-Watt-UV-Lampe verwendet. Bei einer Konzentration von 0.05 mM wird das photostationäre Gleichgewicht nach etwa fünf Minuten erreicht. Die *E/Z*-Verhältnisse wurden NMR-spektroskopisch (300 MHz) bestimmt.
- [13] Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Rückisomerisierung ist kleiner als $3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (Chloroform, 25 °C). Durch *Z* → *E*-Umwandlung bedingte Veränderungen der Absorption sind daher bei der photometrischen Verfolgung der katalysierten Amidbildung vernachlässigbar.
- [14] Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen in vorhergehenden Arbeiten [5]: $c(1) = c(2) = 0.05 \text{ mM}$, $c(\text{Et}_3\text{N}) = 4 \text{ mM}$ bei 25 °C in Chloroform. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist die Hydrolyse von **2** vernachlässigbar, so daß die Reaktion anhand der Freisetzung von *p*-Nitrophenol photometrisch bei 380 oder 390 nm verfolgt werden kann.
- [15] Die geringfügige Geschwindigkeits erhöhung dürfte auf eine leichte Aktivierung des *p*-Nitrophenylesters **2** durch das Templat zurückzuführen sein.

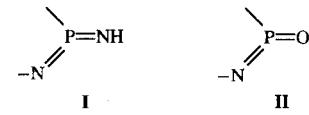
Synthese, Struktur und Reaktivität von RP(=X)=NR (X = NH, O; R = *t*Bu₃C₆H₂), einem Imido- bzw. Oxo(imino)phosphoran**

Martin Larbig, Martin Nieger, Volker von der Gönna, Alexander V. Ruban und Edgar Niecke*

Professor Alfred Schmidpeter zum 65. Geburtstag gewidmet

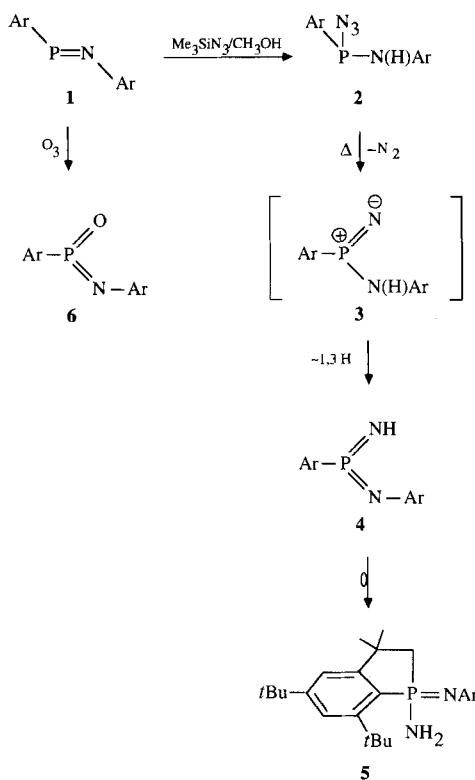
Bis(imino)phosphorane sind vielseitige Synthesebausteine für Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen^[1] und haben darüber hinaus als Liganden Bedeutung für homogenkatalytische Prozesse erlangt^[2]. Die Möglichkeit, durch Funktionalisierung eines Imin-stickstoffatoms^[3] das Synthesepotential dieser Verbindungen zu erweitern, gab den Anstoß zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ersten Imido(imino)phosphorans **I** sowie über die Struktur des zu **I** isoelektronischen Sauerstoffderivats **II**. Die Existenz eines Oxo(imino)phosphorans war bislang nur NMR-spektroskopisch bewiesen worden^[4].

Die Umsetzung des Bisaryliminophosphans^[5] **1** mit Trimethylsilylazid in Gegenwart äquivalenter Mengen an Methanol liefert in glatter Reaktion das NH-funktionalisierte Amino-(azido)phosphan **2** (Schema 1), das in Form farbloser thermostabiler Kristalle isoliert werden kann. In Lösung zerfällt **2** ober-



[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. M. Larbig, Dr. M. Nieger, Dr. V. von der Gönna, Dr. A. V. Ruban
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5327

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

halb von 40 °C unter Eliminierung von Stickstoff. Das hierbei primär gebildete Phosphinonitren-Intermediat^[6] 3 stabilisiert sich durch 1,3-H-Verschiebung^[7] zum Imido(imino)phosphoran 4. Nebenprodukt der Reaktion ist das zu 4 isomere Iminophosphoran 5, das durch mehrtägiges Erhitzen der Reaktionslösung unter Rückfluß quantitativ erhalten werden kann. Die Umwandlung 4 → 5 verläuft unter CH-Aktivierung einer *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe durch das hoch elektrophile Phosphorzentrum. Eine dieser Isomerisierung entsprechende Insertionsreaktion ist auch vom analogen Aryldithioxophosphoran her bekannt^[8] und wird für das Scheitern der Versuche zur Synthese eines kinetisch stabilisierten Aryldioxophosphorans verantwortlich gemacht^[9]. Das zu 4 isoelektronische Sauerstoffderivat 6 konnte durch Ozonisierung von 1 in CH₂Cl₂ erhalten werden.

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen 2 sowie 4–6 folgen aus den hochauflösten Massenspektren (Molekülpeak) und den Ergebnissen von NMR-Messungen. Die Konstitution von 2 als die eines Azidophosphans und nicht die eines 4,5-Dihydro-1*H*-tetraazaphosphols^[10] folgt aus der Anwesenheit einer intensitätsstarken IR-Absorption bei 2105 cm⁻¹ sowie der Tieffeldlage des ³¹P-NMR-Signals ($\delta = 96.0$, $^2J(\text{H},\text{P}) = 5.9$ Hz). Das Vorliegen einer Imidogruppe in Nachbarschaft eines koordinativ ungesättigten Phosphorzentrums in 4 ergibt sich aus der Dublettstruktur ($^2J(\text{H},\text{P}) = 22.3$ Hz) sowie der typischen Lage von ¹H- ($\delta = 5.51$) und ³¹P-NMR-Signalen ($\delta = 45.8$). Die cyclische Struktur von 5 wird unter anderem im ¹³C- und ¹H-NMR-Spektrum durch eine mit dem Phosphoratom verknüpfte Methylengruppe [$\delta(^{13}\text{C}) = 40.5$ ($J(\text{P},\text{C}) = 76.3$ Hz); $\delta(^1\text{H}) = 1.75$ ($J(\text{H},\text{P}) = 11.0$ Hz), 2.21 ($J(\text{H},\text{P}) = 12.0$, $J(\text{H},\text{H}) = 15.1$ Hz)] angezeigt.

Die Strukturen der Verbindungen 2, 4 und 6 im Kristall wurden durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des Azidophosphans 2. Ähnlich wie die Azidgruppen im bisher einzigen strukturell untersuchten

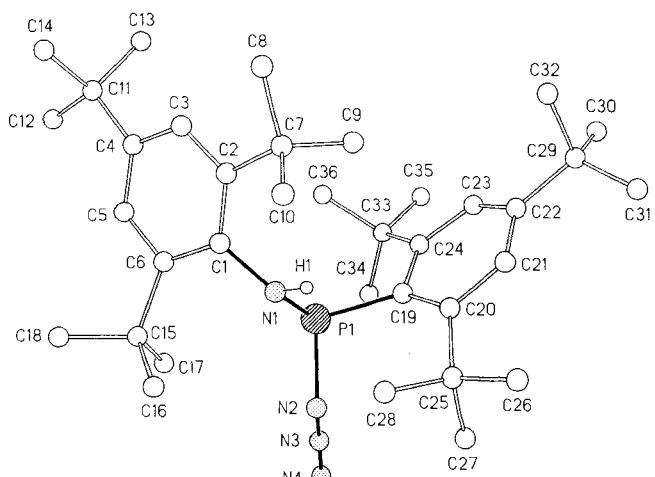


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 168.3(5), P1-N2 177.3(4), N2-N3 120.1(7), N3-N4 112.6(7), P1-C19 184.8(6), N1-P1-N2 100.8(2), N1-P1-C19 104.0(2), N2-P1-C19 104.2(2), P1-N1-C1 118.9(4), P1-N2-N3 118.4(4), N2-N3-N4 173.0(6).

Azidophosphan, 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂P(N₃)₂^[13], ist der N₃-Substituent fast linear (Winkel an N3: 173.0°); die NN-Abstände sind signifikant unterschiedlich (N2-N3 120.1 pm, N3-N4 112.6 pm), und das N2-Atom ist sp²-hybridisiert (P1-N2-N3 118.4°). Der relativ große P1-N2-Abstand (177.3 pm) ist möglicherweise eine Folge der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren am N1- und P1-Atom. Die Abstände P1-N1 (168.3 pm) und P1-C19 (184.8 pm) sowie die Winkel am P-Atom (N2-P1-C19 104.2°, N1-P1-N2 100.8°, N1-P1-C19 104.0°) zeigen keine Besonderheiten.

Die Molekülstrukturen der Phosphorane 4 und 6 gehen aus Abbildung 2 hervor (die Angaben im folgenden in eckigen

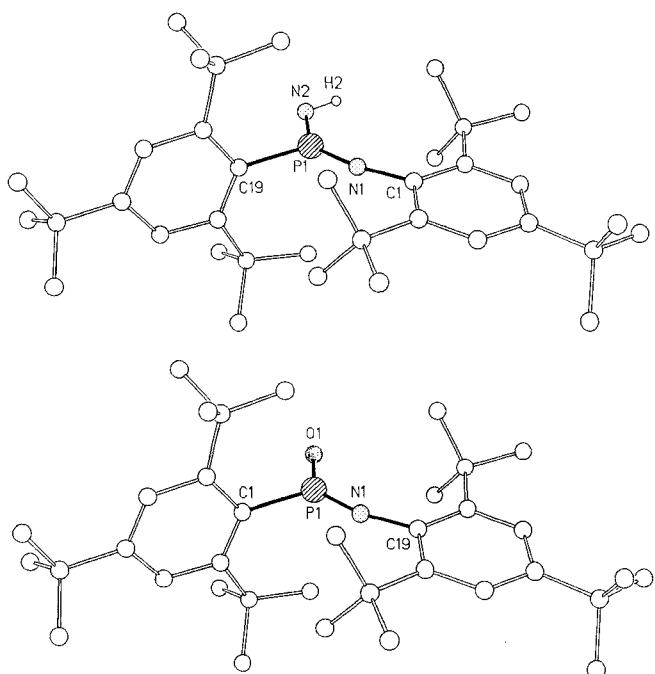


Abb. 2. Oben: Molekülstruktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 150.1(2), P1-N2 154.2(2), P1-C19 180.1(2), N1-C1 140.8(3), N1-P1-N2 138.6(1), N1-P1-C19 114.1(1), N2-P1-C19 107.3(1), P1-N1-C1 140.1(8). Unten: Molekülstruktur von 6 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 148.9(2), P1-O1 146.6(2), P1-C1 179.6(2), N1-C19 140.7(2), O1-P1-N1 134.1(1), O1-P1-C1 112.1(1), N1-P1-C1 113.8(1), P1-N1-C19 160.0(1).

Klammern beziehen sich auf **6**). Wie in allen strukturell untersuchten Imino(ylen)phosphoranen^[11] ist das zentrale Phosphoratom trigonal-planar koordiniert (Summe der Winkel an P: 360.0° [360.0°]). Die beiden ArP=NAr-Einheiten nehmen die thermodynamisch begünstigte E-Konfiguration ein^[14], genauso das ArP=NH-Fragment in **4**. Der Arylsubstituent an P1 ist annähernd orthogonal zum zentralen Doppelbindungs system orientiert (Winkel zwischen der Ebene C19P1N1N2 [C1P1N1O1] und der Arylebene 88.8° [89.1°]), hingegen nimmt der Arylrest an N1 eine nahezu koplanare Anordnung ein (Winkel zwischen der Ebene C19P1N1N2 [C1P1N1O1] und der Arylebene 8.3° [7.6°]). Ungewöhnlich ist der in Richtung einer sp-Hybridisierung weisende Valenzwinkel am Iminostickstoff N1 (161.8° [160.0°]), der den relativ kurzen PN1-Abstand (150.1 pm [148.9 pm]) erklärt. Die PN1-Bindungsverstärkung wird in **4** durch eine Schwächung der PN2-Bindung (154.2 pm) kompensiert. Ob auch die PO-Bindung in **6** (146.6 pm) eine Schwächung erfährt, ist aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht zu entscheiden^[15].

Experimentelles

2: Eine Lösung von 5.34 g (10 mmol) des Iminophosphans **1**, 0.32 g (10 mmol) Methanol und 1.15 g (15 mmol) Trimethylsilylazid in 30 mL Diethylether wird ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ende der Reaktion, das durch einen Farbwechsel von tiefviolett nach orange zu erkennen ist, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Das Produkt wird bei 4 °C auskristallisiert. Ausb.: 4.14 g (72%), Schmp.: 134–136 °C (Zers.). ³¹P-NMR (C_6D_6): δ = 96.0 (d, $J(P,H)$ = 5.9 Hz); ¹H-NMR (C_6D_6) (ohne Arylreste): δ = 4.86 (d, $J(H,P)$ = 5.9 Hz); MS (70 eV/200 °C) m/z (%): 578 (2) [M^+], 550 (28) [$M^+ - N_2$], 493 (100) [$M^+ - N_2 - tBu$].

4: 5.147 g (2.5 mmol) des Azidophosphans **2** werden in 10 mL Hexan gelöst und unter Röhren bei 60 °C ca. 12 h bis zum vollständigen Umsatz (³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle) erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte eingeeignet und auf –30 °C abgekühlt. Hierbei fällt das Produkt in weißen Kristallen aus. Ausb.: 0.8 g (57%). Schmp.: 153–155 °C. ³¹P-NMR (C_6D_6): δ = 45.8 (d, $J(P,H)$ = 22.0 Hz); ¹H-NMR (C_6D_6) (ohne Arylreste): δ = 5.51 (d, $J(H,P)$ = 22.3 Hz); MS (70 eV/190 °C) m/z (%): 550 (5) [M^+], 535 (4) [$M^+ - Me$], 493 (100) [$M^+ - tBu$]. – Refluxieren der Reaktionslösung (3 d) führt quantitativ zur Bildung von **5**. Schmp.: 184–187 °C. ³¹P-NMR (C_6D_6): δ = 17.2; ¹H-NMR (C_6D_6): δ = 1.21 (s, 3 H; Me), 1.23 (s, 3 H; Me), 1.35, 1.48, 1.55, 1.86, 1.88 (alle s, jeweils 9 H; tBu), 1.75 (dd, 1 H, $J(H,P)$ = 11.0, $J(H,H)$ = 15.1 Hz; HCP), 2.21 (dd, $J(H,P)$ = 12.0, $J(H,H)$ = 15.1 Hz; HCP), 2.49 (d, 2 H, $J(H,P)$ = 1.3 Hz; H_2NP), 7.28 (dd, 1 H, $J(H,P)$ = 3.9, $J(H,H)$ = 1.8 Hz; Aryl-H), 7.58 (dd, 1 H, $J(H,P)$ = 2.2, $J(H,H)$ = 2.4 Hz; Aryl-H), 7.69 (dd, 1 H, $J(H,P)$ = 1.4, $J(H,H)$ = 2.4 Hz; Aryl-H), 7.72 (dd, 1 H, $J(H,P)$ = 5.1, $J(H,H)$ = 1.8 Hz; Aryl-H); ¹³C-NMR (C_6D_6) (Auswahl): δ = 40.5 (d, $J(C,P)$ = 76.3 Hz; CH_2P), 39.1 (d, $J(C,P)$ = 7.6 Hz; Me_2CCP), 129.9 (d, $J(C,P)$ = 126.7 Hz; ipso-CP); MS (70 eV/190 °C) m/z (%): 550 (74) [M^+], 535 (73) [$M^+ - Me$], 493 (100) [$M^+ - tBu$].

6: In eine Lösung von 5.35 g (10 mmol) **1** in 150 mL Dichlormethan wird unter Röhren bei –78 °C solange ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch geleitet, bis ein sprunghafter Farbwechsel von violett nach gelb eintritt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und im Vakuum zur Trockene eingeeignet. Der verbleibende Rückstand wird in ca. 10 mL Hexan aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisiert das Imino(oxo)phosphoran **6** bei –30 °C aus. Ausb.: 4.8 g (87%). Schmp.: 120–122 °C. ³¹P-NMR (C_6D_6): δ = 34.2. MS (70 eV/180 °C) m/z (%): 551 (16) [M^+], 494 (100) [$M^+ - tBu$].

Röntgenstrukturanalyse von **2**: $C_{36}H_{59}N_4P$ [11]: farblose Kristalle, Kristalldimensionen 0.15 × 0.22 × 0.25 mm; M_r = 578.8; orthorhombisch, Raumgruppe *Phca* (Nr. 61), a = 18.153(4), b = 17.684(4), c = 22.505(4) Å, V = 7.224(3) nm³, Z = 8, $\mu(Cu_K)$ = 0.87 mm⁻¹, T = 208 K, $F(000)$ = 2544. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung 9069 Intensitäten bis $2\theta_{max}$ = 110° gemessen, von denen 4546 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und auf F^2 anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell (H(N) frei) verfeinert (Programm SHELLXL-93 [12]). Der endgültige Gütefaktor $wR2$ (F^2) betrug 0.214, mit einem konventionellen $R(F)$ = 0.065 für 391 Parameter und einem Restraint. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -Scans durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von **6** [und **4**]: $C_{36}H_{58}NOP$ [$C_{36}H_{59}N_4P$] [11]: farblose Kristalle, Kristalldimensionen 0.40 × 0.40 × 0.50 mm [0.20 × 0.40 × 0.43 mm]; M_r = 551.8 [550.8]; monoklin [monoklin], Raumgruppe *P2₁/c* (Nr. 14) [*P2₁/c* (Nr. 14)], a = 18.660(1) [18.591(1)], b = 9.999(1) [9.937(1)], c = 21.138(1) Å [20.941(3) Å], β = 115.87(1)° [115.73(1)°], V = 3.5487(4) nm³ [3.4849(7) nm³], Z = 4 [4], $\mu(Cu_K)$ = 0.86 mm⁻¹ [0.86 mm⁻¹], T = 293 K [200 K], $F(000)$ = 1216 [1216]. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit $Cu_K\alpha$ -Strahl-

lung 7468 [5412] Intensitäten bis $2\theta_{max}$ = 148° [120°] gemessen, von denen 7239 [5155] unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und auf F^2 anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell verfeinert (Programm SHELLXL-93 [12]). Der endgültige Gütefaktor $wR2$ (F^2) betrug 0.177 [0.171], mit einem konventionellen $R(F)$ = 0.052 [0.057] für 353 [374] Parameter [und 1 Restraint]. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -Scans und eine Extinktionskorrektur durchgeführt.

Eingegangen am 14. September 1994 [Z 7314]

Stichworte: Phosphorane · Phosphorverbindungen · Stickstoffverbindungen

- [1] Übersicht: „Bis(imino)phosphoranes“: E. Niecke, D. Gudat in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scheerer), Thieme, Stuttgart, 1991, S. 392–404.
- [2] W. Keim, R. Appel, A. Streck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 1981, 93, 91–92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 116–117; G. Fink, V. Möhring, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 25, 233–234.
- [3] Die Funktionalisierung des Phosphoratoms in Bis(imino)phosphoranen ist uns kürzlich gelungen: A. Ruban, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1544–1545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1419–1420.
- [4] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1692–1693.
- [5] M. Lysek, Dissertation, Universität Bielefeld, 1987.
- [6] Zum NMR-spektroskopischen Nachweis eines Phosphinonitrens vgl.: A. Baiceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6088–6089.
- [7] Für den Zerfall N-silylierter Amino(azido)phosphane ist die 1,3-Silylgruppenverschiebung wohl dokumentiert: J. Böske, E. Niecke, E. Ocando-Mavarez, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 2695–2698.
- [8] A. H. Cowley, M. Pakulski, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 2125–2126.
- [9] J. I. Cadogan, S. Bracher, I. Gosney, S. Yaslak, *Phosphorus Sulfur* 1983, 18, 229–232; S. Bracher, J. I. Cadogan, I. Gosney, S. Yaslak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 857–858.
- [10] 4,5-Dihydro-1*H*-tetraazaphosphole werden in der Regel bei der Reaktion von Iminophosphanen mit Alkyl- oder Arylaziden beobachtet. Übersicht: E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* 1991, 103, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 217–236.
- [11] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58656 angefordert werden.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [13] A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3142–3144.
- [14] R. Ahrlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6494–6498; W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 576–580.
- [15] In dem einzigen strukturell untersuchten Oxo(methylen)phosphoran, $ArP(=O)=C(\text{Ph})SiMe_3$ (Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂), beträgt der PO-Abstand 145.8 pm: R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* 1984, 96, 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 157.

Die Arndt-Eistert-Reaktion in der Peptidchemie: ein einfacher Zugang zu Homopeptiden**

Joachim Podlech und Dieter Seebach*

β -Aminosäuren sind – wenn auch in weit geringerem Maße als α -Aminosäuren – natürliche Bausteine von Peptiden^[11]. In letzter Zeit haben sie zur Synthese von modifizierten Peptiden^[2] und von β -Lactam-Antibiotika^[3] stark an Bedeutung gewonnen. Zur Herstellung von enantiomerenreinen β -Aminosäuren stehen eine Vielzahl von Syntheseverfahren zur Verfügung^[4]. Insbesondere für den Aufbau von β -Aminosäure-haltigen Pepti-

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. J. Podlech
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1144

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium (J.P.).