

Tabelle 1. Ausgesuchte Daten der Zuckeraminosäuren vom Typ (1) und (3) und der *N*-Nitroso-zuckeraminosäuren vom Typ (2) und (4) [2]. Alle Produkte vom Typ (3) und (4) gaben korrekte Analysenwerte.

R	δH-2	1H-NMR [a]			β-Anomer δH-2'	IR [b] v _N -NO [cm ⁻¹]	[α] _D ²⁰ [°] (c in H ₂ O)	MS [d] [6]
		α-Anomer δH-2'	δH-2	IR [b] v _N -NO [cm ⁻¹]				
Glu-Gly	H	(1a)	3.23	3.62/3.64	2.97	3.63	—	
NO-Glu-Gly	H	(2a)	4.72	4.38/4.12	4.35	4.09/4.20	1370 + 22.8 (0.95)	4.77% 4.42%
Glu-D-Ala	CH ₃	(1b)	3.22	3.77	2.91	4.07	—	
NO-Glu-D-Ala	CH ₃	(2b) [c]	4.56	4.76	4.30	4.25	1385 + 42.0 (0.48)	1.46% 0.57%
Glu-L-Asp	CH ₂ CO ₂ H	(1c)	3.26	4.16	3.04	4.27	—	
NO-Glu-L-Asp	CH ₂ CO ₂ H	(2c) [c]	≈ 4.65	5.28	4.37	4.92	1385 - 35.2 (0.61)	0.49% 1.0%

R	1H-NMR [a, e]			β-Anomer δH-1A/H-1B	IR [b] v _N -NO [cm ⁻¹]	[α] _D ²⁰ [°] (c in H ₂ O)	MS [d] [6]
	δH-1A/H-1B	δH-2'	δH-2'				
Fru-Gly	H	(3a)	—	—	3.18/3.24	3.56	—
NO-Fru-Gly	H	(4a)	4.18/4.64	4.06/4.25	—	4.70/4.85	1380 - 63.3 (0.91) 1.08%
Fru-L-Ala	CH ₃	(3b)	—	—	3.16/3.19	3.64	—
NO-Fru-L-Ala	CH ₃	(4b) [c]	4.29/4.55	4.88	4.23/—	4.59	1370 - 62.0 (0.81) 0.61%
Fru-L-Phe	CH ₂ Ph	(3c)	—	—	3.11/3.16	3.87	—
NO-Fru-L-Phe	CH ₂ Ph	(4c)	4.08/—	4.62	—	—	1380 - 108.0 (0.68) 0.79%
Fru-L-Val	CH(CH ₃) ₂	(3d)	—	—	3.16/3.19	3.51	—
NO-Fru-L-Val	CH(CH ₃) ₂	(4d) [c]	4.39/—	4.24	4.35/—	4.19	1375 - 68.5 (0.5) 2.01%

[a] 270 MHz, c = 3–7% in D₂O, int. Standard 0.5% Aceton (δ = 2.09). [b] KBr-Preßling 1-proz. [c] NMR-spektroskopisch sind auch die *syn*- und *anti*-Formen nachweisbar. [d] EI-Spektren der Trimethylsilylderivate. [e] Die Anomere wurden aufgrund der chemischen Verschiebung von H-4 zugeordnet.

die *N*-Nitroso-D-fructoseaminosäuren (4a–d) findet man vergleichbare Verhältnisse mit ΔΔ ≈ 1.1 für H-1A und H-1B sowie 0.6–0.8 für H-2'. Die übrigen Protonen der Produkte (2a–c) und (4a–d) zeigen nur geringe Verschiebungen im Vergleich zu denen der Edukte.

Erwartungsgemäß anomerisieren die *N*-Nitrosoderivate im sauren Milieu schneller als die Edukte, so daß in allen Fällen nach der Nitrosierung Anomerengemische vorliegen.

Von den Pentakis(trimethylsilyl)derivaten der Edukte und Produkte wurden EI-Massenspektren^[5] aufgenommen. Die EI-Massenspektren von persilyliertem (1a–c) und (3a–d) zeigen Molekülionen mit ≈ 2% und Ionen M-15 (CH₃) mit ≈ 8% relativer Intensität. Die EI-Massenspektren der persilylierten Produkte (2a–c) weisen im oberen Massenbereich Fragmente bei M-15 (CH₃) und M-30 (NO) auf; bei den persilylierten Produkten (4a–d) wird in diesem Bereich nur das Fragment bei M-15 (CH₃) gefunden (Tabelle 1). Durch Abspaltung von H₂CN(NO)CH₂COOSiMe₃-Radikalen aus den Molekül-Ionen treten in den Spektren charakteristische Zuckerfragmente bei m/e = 437 [35.6–17.9%]^[6] auf. Dieses Ion kann zur massenspektrometrischen Unterscheidung der *N*-Nitroso-fructose- (4) von den *N*-Nitroso-glucoseaminosäuren (2) benutzt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 mmol D-Glucoseaminosäuren (1a–c)^[7a,b] oder D-Fructoseaminosäuren (3a–d)^[7b,c] wird in 5 ml Wasser gelöst und mit verd. HCl auf pH = 3 eingestellt. Unter Eiskühlung und Röhren gibt man 1.5 mmol NaNO₂ in 2 ml Wasser zu. Dünnschichtchromatographie nach 6 min bis 5 h zeigte quantitative Umsetzung zu (2a–c) bzw. (4a–d) (Alu-Folie, Kieselgel 60/F₂₅₄ (Merck), Laufmittel: CHCl₃/MeOH/conc. NH₄OH = 3/3/1 (v/v/v), Detektion der Substanzen durch UV-Fluoreszenz, Griess-Reagens^[8] und Farbreaktion mit Naphthoresorcin-Lösung. Die Produkte haben um 0.1–0.2 größere R_f-Werte als die Edukte). Die Ansätze werden im Hochvakuum bei 30 °C zur Trockne eingedampft und mit wasserfreiem Pyridin extrahiert. Nach Abziehen des Pyridins erhält man die Produkte als Sirup (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 18. Juni 1979,
ergänzt am 21. September 1979 [Z 329]

- [1] J. E. Hodge, J. Agric. Food Chem. 1, 928 (1953); G. P. Ellis, Adv. Carbohyd. Res. 14, 63 (1959); K. Heyns, H. Paulsen in: Veränderungen der Nahrung durch industrielle und haushaltsmäßige Verarbeitung, Steinkopff, Darmstadt 1960; T. M. Reynolds, Adv. Food Res. 12, 1 (1963); 14, 167 (1965).
[2] S. Röper, Dissertation, Universität Hamburg, voraussichtlich 1980.
[3] Wir danken Frau Dr. B. Pool, Deutsches Krebsforschungszentrum, Heidelberg, für die Durchführung des Ames-Tests.
[4] P. S. Pregosin, E. W. Randall, Chem. Commun. 1971, 399.
[5] Wir danken Prof. Dr. W. König und Dipl.-Chem. D. Bloß für die Aufnahme der Massenspektren.
[6] Rel. Int. in %, bezogen auf m/e = 73 (SiMe₃) = 100%.
[7] a) K. Heyns, H. Breuer, H. Paulsen, Chem. Ber. 90, 1374 (1957); b) K. Heyns, H. Breuer, ibid. 91, 2750 (1958); c) K. Heyns, H. Paulsen, Justus Liebigs Ann. Chem. 622, 160 (1959).
[8] R. Preussmann, G. Neurath, G. Wulf-Lorentzen, D. Daiber, H. Hengy, Z. Anal. Chem. 202, 187 (1964).

Diarylschwefel(vi)-oxiddifluoride durch Direktfluorierung von Sulfoxiden^[**]

Von Ingo Ruppert^[*]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Versuche zur direkten Halogenierung von Diorganosulfoxiden waren bisher erfolglos. Auch bei Einwirkung von XeF₂ ließen sich keine Diorganoschwefel(vi)-oxiddifluoride abfangen^[1]. Fluor hingegen wird unter den schonenden Bedingungen der Flüssigphasenfluorierung (Verdünnung von Substrat und Fluorstrom) von den Diarylsulfoxiden (1a, b) glatt addiert. Die entstehenden Difluoride (2a, b) lassen sich in hoher Ausbeute abfiltrieren; ihre Konstitution wird durch Elementaranalyse sowie massenspektrometrische Befunde bestätigt (Tabelle 1).

Damit werden erstmals auch solche Arylderivate des Schwefeloxidtetrafluorids leicht zugänglich, die nicht durch

[*] Dr. I. Ruppert

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: I. Ruppert, J. Fluorine Chem. 14, 81 (1979); Teil der Habilitationsschrift, Universität Bonn 1979.

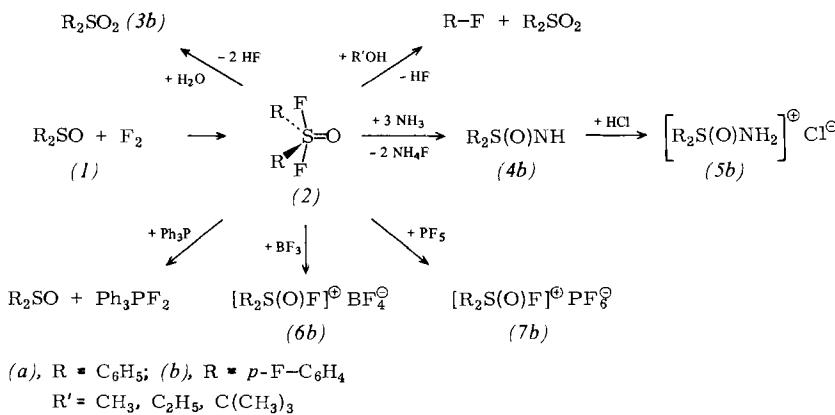


Tabelle 1. ^{19}F - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Diarylschwefel(vi)-oxiddifluoride und ihrer Derivate [a].

S-F	^{19}F -NMR [b]		C-1	$^{13}C\{^1H\}$ -NMR [b]		C-4
	Ar	F		C-2 [c]	C-3 [c]	
(2a) [5]	100.7 s		147.6 t (17.0)	124.8 t (4.6)	128.9 s	132.5 s [d]
(2b) [5]	102.0 s	– 105.0 ps [e]	143.6 td (18.4, 3.6)	128.5 td (6.8, 9.5)	116.3 d (0, 23.3)	164.8 d (0, 256.3) [d]
(3b)		– 104.3 ps	138.1 d (3.5)	130.8 d (10.2)	117.0 d (22.7)	165.1 d (255.6)
(4b)		– 106.3 ps	139.5 d (2.9)	130.7 d (9.5)	116.5 d (22.7)	165.4 d (254.9)
(5b)		– 99.2 ps	130.5 d (3.0)	133.6 d (10.7)	119.3 d (23.7)	168.7 d (260.0)
(6b), (7b)	35.8 s	– 89.5 ps [f]	122.9 dd (12.0, 2.8)	135.4 dd (1.5, 12.5)	120.5 d (0, 24.5)	171.0 dd (1.5, 266.0)

[a] Mit Ausnahme von (5b) (CD_3OD) und (6b) (CD_3CN) wurden die ^{19}F - (Varian EM 390, 84.7 MHz, $CFCl_3$ int.) und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren (Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.) sämtlicher Verbindungen in konz. $CDCl_3$ -Lösung aufgenommen; (2a) und (2b) wurden zur Unterdrückung des SF-Austausches Spuren Et_3N zugesetzt. [b] Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen (Entschirmung bezüglich des Standards) positive Vorzeichen und umgekehrt; dem δ -Wert folgen Multiplizität sowie Betrag der ($FS-C$)- (jeweils vorangestellt) und/oder Fluoraren-Kopplung. [c] Zuordnung in C-2 und C-3 nach Größe der Fluoraren-Kopplung und für (2a) über das Verschiebungssinkrement der p -Fluorosubstitution. [d] Verbreiterung des Signals durch ($FS-C-4$)-Wechselwirkung. [e] Pseudosingulett mit Multiplett-Feinaufspaltung durch Aminprotonen. [f] ^{19}F -NMR: $\delta = -149.0$ (s, BF_4^-); -71.5 (d, $J(PF) = 713$ Hz, PF_6^-).

Arylierung von SOF_4 zu erhalten sind. Die Halogenierung mit Fluor hat neben dem günstigen Preis des Reagens den Vorteil, daß (2a, b) ohne schwer abtrennbares Koppelprodukte entstehen.

Konkurrierende CH-Substitution oder Abspaltung des Arylrests konnten weitgehend zurückgedrängt werden. Allerdings beobachtet man im ^{19}F -NMR-Spektrum des eingegangenen $CFCl_3$ -Filtrats neben weiterem (2a) Spuren der Spaltprodukte $PhS(O)F^{[3]}$ und $PhS(O)F_3$, das sich durch sein signifikantes AB_2 -Kopplungsmuster^[4] chemisch unterschiedlicher Fluoratome identifizieren ließ, obwohl vergleichbare Monoorganoderivate von SOF_4 unbekannt sind.

Die weiteren Untersuchungen wurden mit dem *p*-Fluorosubstituierten (2b) durchgeführt, da der Einbau dieser Fluorosonde eine Reaktionskontrolle mit der empfindlichen ^{19}F -NMR-Spektroskopie unter gleichzeitiger Erfassung von Edukt und Produkt(en) ermöglicht^[6].

Das Substitutionsverhalten der Diarylschwefeloxiddifluoride (2) wird von der bevorzugten Bildung der Sulfonkoordination bestimmt. Hydrolyse des stark feuchtigkeitsempfindlichen und nur unter nachgetrocknetem Schutzgas zu handhabenden (2b) verläuft einheitlich zum Sulfon (3b)^[7]. Mit Alkoholen beobachtet man nach primärer Substitution die Abstoßung des an den Sauerstoff gebundenen Organorestes als Alkylfluorid. Treibende Kraft dieser „thia(vi)-analogen Arbusov-Eliminierung“ dürfte die Entstehung des thermodynamisch begünstigten Sulfons sein. Ammonolyse schließlich führt zu (4b), dem Monoaza-Analogon des Sulfons. (4b) wird zum analysenreinen Chlorid (5b) hydrochloriert.

Ein vergleichbarer Bindungszustand wie in der bevorzugten Sulfonanordnung sollte auch durch Fluorid-Entzug aus (2b) zu erreichen sein. Tatsächlich entstehen mit starken Fluorid-Acceptoren wie BF_3 oder PF_5 die Verbindungen (6b) bzw. (7b), die ein den Phosphinsäurefluoriden isoelektronisches Oxokation mit pentavalentem Schwefel und neuer flu-

ororganischer Peripherie enthalten. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von (6b) und (7b) ist neben der Fluoraren-Kopplung eine zusätzliche Dublett-Aufspaltung vom schwefelständigen Fluor zu erkennen. Dieses Multiplizitätsmuster, eine der Neutralverbindung vergleichbare Abstufung der Kopplungskonstanten und schließlich das erwartete Integrationsverhältnis im ^{19}F -NMR-Spektrum belegen die salzartige Struktur von (6b) und (7b).

In Umkehr der Bildungsgleichung überträgt (2a, b) schon bei Raumtemperatur seine beiden Fluoratome auf Triphenylphosphan. Diese Reaktion – bisher nur an $SF_4^{[8a]}$ und seinen kovalenten Organoderivaten^[8b] beobachtet – überrascht für S^{VI} -Derivate insofern, als mit zunehmender Koordination durch elektronegative Liganden und damit Erhöhung der Partialladung des Schwefelatoms ansonsten die SF-Bindung verfestigt wird.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Operationen müssen unter striktem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

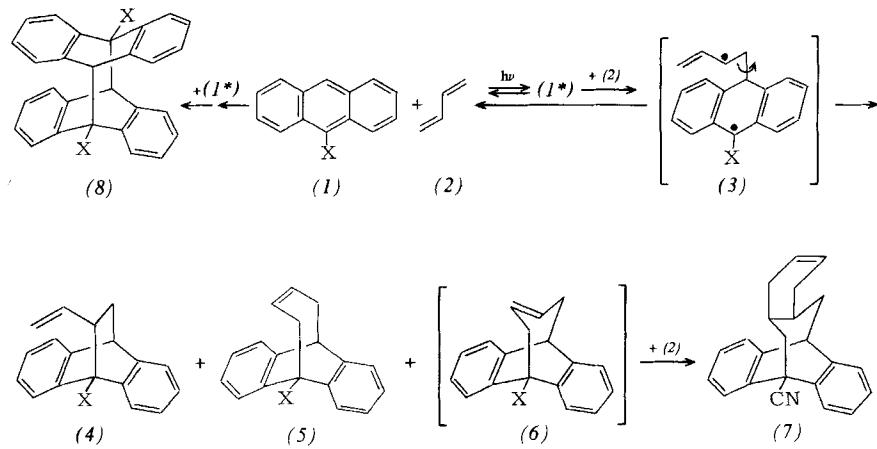
Synthese von (2a) und (2b): In eine Lösung von 40 mmol (1) in 250 ml wasserfreiem $CFCl_3$ (Quarzkolben mit Teflon-einleitungsrohr und aufgesetzter, auf $-90^\circ C$ umlaufgekühlter Umkehrfritte) wird unter Magnetrührung ein Strom von max. 20 ml F_2 auf 100 ml He pro min geleitet. Die Gasmischnung wird über eine Metallspirale in einem $EtOH$ -Slush-Bad ($-115^\circ C$) zusätzlich vorgekühlt und die Reaktionslösung für (1a) auf $0^\circ C$, für (1b) auf $-78^\circ C$ gehalten. Die Umsetzung ist erst nach Zugabe eines 3- bis 4fachen Fluorüberschusses vollständig. Zur Endpunktbestimmung empfiehlt sich für (2a) die $^{13}C\{^1H\}$ -, für (2b) die ^{19}F -NMR-Kontrolle. Die Suspension wird kalt abfiltriert und der farblose Rückstand im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe von $CFCl_3$ befreit; Ausbeute: 80–90% feinkristallines, analysenreines (2a) ($F_p = 79^\circ C$, Zers.) bzw. (2b) ($F_p = 75^\circ C$, Zers.).

Zur Ammonolyse und Salzbildung gibt man zu einer Lösung von 30 mmol frisch synthetisiertem (2b) in 100 ml CH_2Cl_2 bei -78°C im Vakuumsystem die stöchiometrische Menge an vorkondensiertem NH_3 , BF_3 oder PF_5 . Man läßt unter Magnetrührung über Nacht auf Raumtemperatur kommen und zieht die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum ab. Der Rückstand besteht aus geringfügig mit Sulfon (3b) verunreinigtem (4b), (6b) bzw. (7b). (4b), ein leicht bräunliches Öl, wird in Ether aufgenommen; in diese Lösung wird bis zum Ende der Niederschlagsbildung HCl eingeleitet. Abfiltrieren ergibt farbloses Hydrochlorid (5b) (73%,

Polare [4+2]- und [4+4]-Photocycloadditionen: Diradikalhybridisierungseffekte^[**]

Von Gerd Kaupp und Heinz-Willi Grüter^[*]

Zahlreiche Orbitalsymmetriepostulate (EHT-Verfahren) bezüglich „konzertierter“ Reaktionen konnten mit aufwendigeren PMO- oder CI-Methoden für polare Reaktionen modifiziert werden. So wurde „vorhergesagt“, daß aufgrund von Orbitalniveau-Umkehr photochemische Diels-Alder-Reaktionen zwischen Anthracen (oder acceptorsubstituiertem Anthracen) und Acceptor- (bzw. Donor-) Dienophilen



$\text{Fp} = 179^\circ\text{C}$, Zers.), aus dem (4b) mit Et_3N wieder freigesetzt werden kann. – Hydrolyse, Alkoholyse^[9] und Entfluorierung^[10] von (2b) wurden ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Eingegangen am 30. März 1979,
ergänzt am 18. Juni 1979 [Z 330]

„erlaubt“, die konkurrierenden [4+4]-Reaktionen dementsprechend „verboten“ sind^[1]. Der experimentell belegte Diradikalmechanismus für derartige Singulett-Reaktionen^[2] führt zu anderen Erwartungen. Wir berichten über die Rückdrängung photochemischer [4+2]- und die Begünstigung photochemischer [4+4]-Reaktionen durch polare Substituenten, so wie das der Diradikalmechanismus in den speziellen Fällen erfordert. Diese bisher unbeachteten Effekte polarer Substituenten auf die Reaktionsweise von 1,4-Diradikalen versprechen weitere Anwendungen in der präparativen Photochemie.

Elektronisch angeregtes Anthracen (1a*) wird von 1,3-Butadien (2) (6 M) abgefangen; es entstehen (4a) und (5a) im Verhältnis 20:1^[3]. Das Verhältnis von [4+2]- zu [4+4]-Reaktion kehrt sich um, wenn elektronisch angeregtes 9-Anthracencarbonitril (1b*) ($\lambda = 310\text{--}410\text{ nm}$) mit (2) (3.2 M in Benzol) reagiert. Man erhält (4b), (5b) und (6b) \rightarrow (7) im Verhältnis 1:3.2:13.3 [zusammen 19% neben 80% (8b)]^[4]. Dieser auffällige Unterschied wird bei einer Molekülmodellbetrachtung des (zunächst postulierten) Diradikals (3) verständlich, auch wenn das Ausmaß an unproduktiver Rückreaktion [(3) \rightarrow (1) + (2)] noch nicht vorhergesagt werden kann: Zur Sechsringbildung [zu (4)] muß eine beträchtliche Umhybridisierung am benzhydrylischen Radikalzentrum von (3) aus der planaren zur pyramidalen Geometrie stattfinden, um den C-C-Abstand zu verringern und die Elektronenüberlappung zu verbessern, bevor sich die Bindungen bilden können. Für die Achtringbildungen [zu (5) und (6)] ist dagegen (laut Modell) die Elektronenüberlappung schon beim planaren Diradikal (3) günstig. Allerdings erfordert die Entste-

- [1] Die Bildung von $\text{R}_2\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ wurde allerdings aufgrund der Hydrolyse zum Sulfon indirekt wahrscheinlich gemacht: M. Zupan, B. Zajc, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1978, 965.
- [2] Die von den Fragmenten der korrespondierenden Sulfone überlagerten Massenspektren von (2a, b) bestätigen durch ein intensives ($M^+ - 19(\text{F})$)-Ion die erwarteten Molmassen.
- [3] ^{19}F -NMR: $\delta = +6.3$, gesichert durch Zugabe der authentischen Verbindung, hergestellt nach F. Seel, R. Budenz, R. D. Flaccus, R. Staab, J. Fluorine Chem. 12, 437 (1978).
- [4] ^{19}F -NMR: $\delta = +65.5$ (pseudo-t, $^2J(\text{F}_{\text{ax}}, \text{F}_{\text{eq}}) = 162.4\text{ Hz}$, F_{eq}), +100.8 (d, $^2J(\text{F}_{\text{eq}}, \text{F}_{\text{ax}}) = 162.4\text{ Hz}$, F_{ax}); Indizierung unter Annahme einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Schwefelkoordination.
- [5] Frisch bereitete CHCl_3 -Lösungen von (2a, b) zeigen im SF-Erwartungsbereich ein durch Spuren HF hervorgerufenes Austauschsignal als Fluorresonanz, das sich bei Handhabung der Lösungen in Glas unter zunehmender Anäzung allmählich der Grundlinie des Spektrums angleicht. Durch Zugabe von wenig Et_3N kann das SF-Signal jedoch auf einen Wert mit üblicher Halbwertsbreite fixiert und die HF-katalysierte Sulfonbildung eingeschränkt werden. Komplementär lassen sich im ^{13}C -NMR-Experiment die Tripletts-Aufspaltungen der Arenekohlenstoffatome (Tabelle 1) erkennen; I. Ruppert, V. Bastian, Angew. Chem. 90, 226 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 214 (1978).
- [6] Die Abstufung der Fluoraren-Kopplung hilft zusätzlich bei der Zuordnung der ^{13}C -Signale in C-2 und C-3.
- [7] ^{13}C (^1H)- und ^{19}F -NMR-spektroskopischer Vergleich mit konventionell aus (1b) und 30proz. wäßrigem H_2O_2 in Eisessig hergestelltem (3b).
- [8] a) W. C. Smith, J. Am. Chem. Soc. 82, 6176 (1960); b) I. Ruppert, Chem. Ber. 112, 3023 (1979).
- [9] ^{19}F -NMR (CHCl_3) der Alkylfluoride: MeF : $\delta = -267.9$ (q, $J(\text{HF}) = 46.5\text{ Hz}$); EtF : -211.9 (tq, $J(\text{HF}) = 46.5\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}-\text{CC}-\text{F}) = 26.5\text{ Hz}$); $t\text{BuF}$: -130.9 (dez, $^3J(\text{H}-\text{CC}-\text{F}) = 21.6\text{ Hz}$).
- [10] ^{19}F -NMR (CHCl_3) von Ph_3PF_2 : $\delta = -40.7$ (d, $J(\text{PF}) = 663\text{ Hz}$).

[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp, H.-W. Grüter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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