

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und dem thermogravimetrisch ermittelten Molverhältnis  $\text{PcFe:Pyrazin}$  (1:1) sowie den physikalischen Daten (Tabelle 1) schließen wir, daß (2) oligomer oder polymer ist; der Polymerisationsgrad ist noch unbekannt.

Die an polykristallinen Proben bei 3 kbar gemessenen Leitfähigkeiten von (2) sind bis zu  $10^6$  mal höher als von (1) (Tabelle 1). Dies deutet ebenfalls auf eine hohe Elektronendelokalisation über die Pyrazinbrücken<sup>[9]</sup> in (2) hin. Erste orientierende Dotierungsversuche von (2) mit Iod zeigten einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

(1): 30 mmol Pyrazin werden unter  $\text{N}_2$  geschmolzen. Nach Zusatz von 1 mmol  $\beta$ -PcFe unter Rühren wird 24 h bei 80–100 °C gehalten. Der erkaltete Schmelzkuchen wird zerkleinert, in Methanol eingerührt und sofort filtriert; der violette Rückstand wird mehrmals mit Methanol gewaschen und bei 80 °C getrocknet (Ausbeute 90%).

(2), Weg A: 1.4 mmol (1) werden im Soxhlet-Extraktor unter  $\text{N}_2$  3 h mit 50 ml wasserfreiem Chlorbenzol extrahiert. Die anfangs blaugrün ablaufende Extraktionslösung wird nach einigen Minuten farblos. Der blaue Rückstand in der Extraktionshülse wird mit Petrolether ( $K_p = 60\text{--}90$  °C) gewaschen, filtriert und bei 80 °C getrocknet (Ausbeute 84%). – Weg B: 2 mmol  $\beta$ -PcFe werden in 180 ml wasserfreiem Chlorbenzol aufgeschlämmt und mit 10 mmol Pyrazin 24 h unter Rückfluß gekocht. Der blaue Rückstand wird wie bei Weg A behandelt (Ausbeute 86%).

Eingegangen am 2. Januar,  
ergänzt am 1. April 1980 [Z 449]

- [1] a) M. Hanack, F. F. Seelig, J. Strähle, Z. Naturforsch. A 34, 983 (1979); b) F. F. Seelig, ibid. 34, 986 (1979); c) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawłowski, L. R. Subramanian, J. Organomet. Chem., im Druck; d) M. Mezger, M. Hanack, unveröffentlicht; e) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawłowski, L. R. Subramanian, Angew. Chem. 91, 343 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 322 (1979); f) M. Hanack, K. Mitulla, J. Metz, Z. Naturforsch., im Druck.
- [2] P. A. Barrett, D. A. Frye, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1938, 1157.
- [3] a) B. W. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards, C. E. Johnson, Trans. Faraday Soc. 64, 620 (1968); b) R. Taube, Pure Appl. Chem. 38, 427 (1974).
- [4] D. V. Stynes, Inorg. Chem. 16, 1170 (1977).
- [5] F. Cariati, F. Morazzoni, M. Zocchi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1019.
- [6] E. G. Meloni, L. R. Ocone, B. P. Block, Inorg. Chem. 6, 424 (1967).
- [7] Für (2) wurde durch vollständige Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[\text{PcFe(pyz)} \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n$  gefunden. Der Verlust des Kristallsolvats Chlorbenzol konnte thermogravimetrisch zwischen 120 und 220 °C nachgewiesen werden.
- [8] M. Whalley, J. Chem. Soc. 1961, 866.
- [9] M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Cannady, R. S. Drago, D. S. Bieksza, J. Am. Chem. Soc. 101, 898 (1979).

#### Neue Aspekte der Umsetzung von Disfluoroschwefelimiden mit Fluor<sup>[\*\*]</sup>

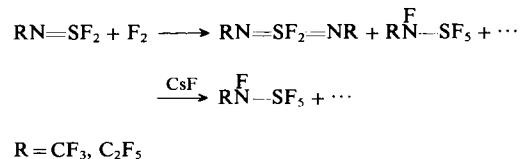
Von Ingo Stahl, Rüdiger Mews und Oskar Glemser<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

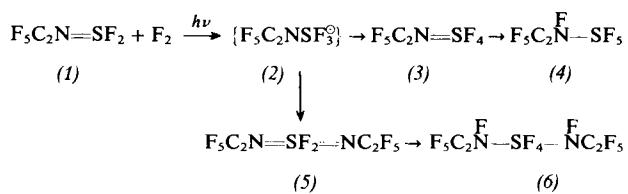
Bei Fluorierungsreaktionen hängt die Produktzusammensetzung oft sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab. So reagieren Disfluoroschwefelimide mit Fluor in Metall-Auto-klavnen<sup>[1]</sup> (Katalyse durch Metallfluoride) gemäß

[\*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. I. Stahl, Priv.-Doz. Dr. R. Mews  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



In Pyrex-Gefäßen hingegen findet bei Raumtemperatur erst unter UV-Bestrahlung eine Umsetzung statt:



Hierbei wird IR-spektroskopisch das Auftreten von (3) und (5) gleichzeitig beobachtet, woraus wir auf eine gemeinsame Zwischenstufe (wie (2)) schließen. Diese Primärprodukte werden langsam weiter fluoriert. Bricht man die Bestrahlung jedoch im richtigen Zeitpunkt ab, so lassen sich Maximalausbeuten von 30% des auf anderem Wege nur schwer zugänglichen (3) erreichen.

Durch  $\text{F}_2$ -Addition an die SN-Doppelbindung von (3) entsteht das schon bekannte<sup>[1]</sup> *N*-Fluoramin (4). Der Fluorierungsablauf (1) → (3) → (4) entspricht dem von  $\text{O=SF}_2$  über  $\text{O-SF}_4$  zu  $\text{FO-SF}_5$ <sup>[2]</sup>.

Im Reaktionsschritt (5) → (6) gelang es erstmals, eine tetra-koordinierte Schwefel(vi)-Verbindung durch  $\text{F}_2$ -Addition in eine hexakoordinierte umzuwandeln. Diese Addition führt stereospezifisch zu *trans*-(6). Die analoge Umsetzung im SO-System zu Bishypofluoriten  $\text{FO-SF}_4-\text{OF}$  ist nicht bekannt.

Pentakoordinierte Tetrafluoroschwefelimide wie (3) interessieren besonders wegen ihrer Stereochemie<sup>[3]</sup>; aufgrund ihrer großen Reaktivität (ähnlich der von  $\text{O=SF}_4$ ) sollten sie auch als Synthesebausteine nützlich sein. Die hexakoordinierten *N*-Fluoramine (4) und (6) hingegen sind chemisch sehr resistent, z. B. werden sie von Wasser bei Raumtemperatur nicht angegriffen.

#### Arbeitsvorschrift

In einem 21-Pyrex-Kolben werden 100 Torr (1) und 100–400 Torr  $\text{F}_2$  mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips 500 W; Abstand  $\approx 1$  cm) bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer ist von der  $\text{F}_2$ -Menge, den gewünschten Produkten und der Qualität des Brenners abhängig. Das Reaktionsgemisch wurde halbkontinuierlich durch Gasphasen-IR-Analyse (Probenentnahme nach jeweils 2–5 min) untersucht. Die angegebenen Produkte wurden durch fraktionierende Kondensation isoliert und von Zersetzungspunkten gereinigt.

(3): IR: 1315 (s), 1237 (s), 1162 (s), 1066 (m), 895 (m), 847 (s), 836 (s), 742 (m), 605  $\text{cm}^{-1}$  (w); EI-MS:  $m/e = 222$  (16%) ( $M - \text{F}$ )<sup>+</sup>. – (6): IR: 1348 (w), 1275 w (sh), 1253 vs, 1240 s, 1222 (s), 1187 (m), 1139 (w), 1096 (s), 1066 (w), 1029 (w), 941 (w), 907 (m), 853 (w), 825 (w), 783 (vw), 755 (vw), 714 (w), 695 (m), 660 (s), 629 (vw), 613  $\text{cm}^{-1}$  (vw); EI-MS:  $m/e = 393$  (2%) ( $M - \text{F}$ )<sup>+</sup>. – Die Daten für (4)<sup>[1]</sup> und (5)<sup>[1,4]</sup> stimmen mit den Literaturangaben überein.

Bestrahlt man 6.0 g (5) und Fluor im Überschuß, so bilden sich innerhalb 48 h neben 2.0 g (4) (40% Ausb.) 2.5 g (6) (36% Ausb.).

<sup>19</sup>F-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz) und Siedepunkte der Verbindungen (3), (4) und (6).

	(3) [a]	(4) [b]	(6)
$\delta(\text{CF}_3)$	-87.4	-81.7	-81.8
$\delta(\text{CF}_2)$	-92.8	-109.95	-109.5
$\delta(\text{NF})$		-51.0	-49.3
$\delta(\text{SF})$	78.3	$^2J = 150$	58.7 (a) 61.3 (e)
$^3J(\text{CF}_3\text{-CF}_2)$	< 0.5	1.25	1.2
$^3J(\text{CF}_2\text{-NF})$		28.3	27.8
$^3J(\text{SF}_2\text{-NF})$		2.4	1.5
$^3J(\text{SF-NF})$		2.5	
$^4J(\text{CF}_2\text{-SF})$	8.9	1.7 (a) 13.5 (e)	14.0
$^4J(\text{CF}_3\text{-NF})$		18.5	18.5
$^5J(\text{CF}_3\text{-SF})$	< 1.5	< 0.2 (a) < 0.3 (e)	0.5
Kp [°C]	25	39	111

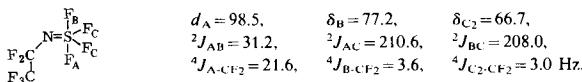
[a] Raumtemperatur. [b] Kopplungskonstanten und Kp von (4) sind in [1] nicht angegeben.

Eingegangen am 10. Januar 1980 [Z 453]

[1] M. Lustig, J. K. Ruff, Inorg. Chem. 4, 1444 (1965).

[2] Vgl. H. Jonas, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 273 (1951); F. B. Dudley, G. H. Cady, D. F. Eggers Jr., J. Am. Chem. Soc. 78, 1553 (1956); J. K. Ruff, M. Lustig, Inorg. Chem. 3, 1422 (1964).

[3] Das X<sub>3</sub>K<sub>2</sub>A<sub>4</sub>-Spektrum (Raumtemperatur) geht bei tieferer Temperatur (Koaleszenzpunkt -65 °C) in ein Spektrum des Typs X<sub>3</sub>K<sub>2</sub>ABC<sub>2</sub> über. Diese Temperaturabhängigkeit wurde schon beim Trifluormethyl- [E. L. Muettteries, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964)] und Methylderivat [R. Mews, Angew. Chem. 90, 561 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 530 (1978)] beobachtet, eine exakte Interpretation der Spektren jedoch nicht beschrieben. Wir fanden für den ABC<sub>2</sub>-Teil von (3):



[4] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, J. Fluorine Chem. 7, 55 (1976).

## 4-Sulfobenzyl, eine neue Carboxyschutzgruppe<sup>[\*\*]</sup>

Von Arnulf Hubbuch, Roland Bindewald, Josef Föhles,  
Vinod Kumar Naithani und Helmut Zahn<sup>[\*]</sup>

Ein zentrales Problem der Peptidsynthese ist die geringe Löslichkeit größerer, geschützter Peptidfragmente<sup>[1]</sup>. Löslichkeitsvermittelnde, polare Schutzgruppen<sup>[2-5]</sup> weisen einen Ausweg aus diesem präparativen Engpaß. Wir berichten hier über die Kombination der solubilisierenden Sulfogruppe<sup>[2,5,6]</sup> mit der Benzylgruppe<sup>[7]</sup>.

Zur Einführung der 4-Sulfobenzylgruppe in Aminosäuren wurde Natrium-4-(brommethyl)benzolsulfonat („4-Sulfobenzylbromid“) (4) gewählt, ein Reagens, das die Darstellung entsprechender Ester- und Etherfunktionen ermöglichen sollte. (4) ist – ausgehend von Benzylamin (1) – in einer dreistufigen Reaktion ohne aufwendige Reinigungsschritte im 50- bis 100 g-Maßstab gut zugänglich<sup>[8]</sup> (siehe Arbeitsvorschrift und Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. H. Zahn [<sup>1</sup>], Dr. A. Hubbuch, cand. chem. R. Bindewald, Dr. J. Föhles, Dr. V. K. Naithani  
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule  
Veltmanplatz 8, D-5100 Aachen

[<sup>1</sup>] Korrespondenzautor.

[\*\*] Auszugswise vorgetragen auf dem 1st European Symposium on Organic Chemistry, Köln, 22. Aug. 1979. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Za 5/32) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. R. G. Lawton, Michigan University, für Diskussionsbeiträge.

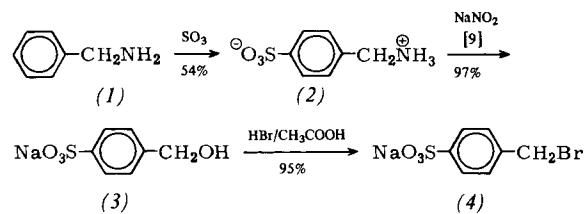
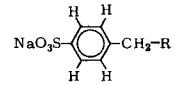


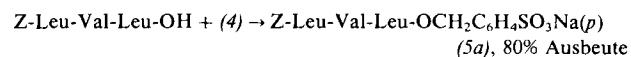
Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten (90-MHz, [D<sub>6</sub>]-Dimethylsulfoxid, TMS,  $\delta$ -Werte) von 4-Sulfobenzyl-Derivaten.



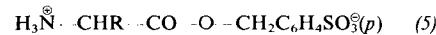
R	H <sub>A/A'</sub>	H <sub>X/X'</sub>	CH <sub>2</sub>	andere H
NH <sub>2</sub>	7.53	7.22	3.69 (s)	2.72 (s)
OH	7.58 (d)	7.25 (d)	4.48 (d)	5.2 (t)
Br	7.59 (d)	7.38 (d)	4.69 (s)	—
OR' [a]	7.61 (d)	7.35 (d)	5.1-5.2 (s)	—

[a] R' = z. B. Ala-, Leu-.

Die Darstellung N-geschützter Aminosäure-4-sulfobenzylester gelang durch Alkylierung von Caesium-<sup>[17]</sup> oder Dicyclohexylammoniumsalzen N-Benzoyloxycarbonyl-(Z-) oder N-tert-Butyloxycarbonyl-(Boc-)geschützter Aminosäuren mit dem Natriumsalz (4). In Peptide lässt sich die 4-Sulfobenzylgruppe mit ähnlich guter Ausbeute wie in Aminosäuren einführen:



Eine typische Eigenschaft der Aminosäure-4-sulfobenzylester (5) ist ihre zwitterionische Struktur:



Sie ermöglicht eine einfache Reinigung durch Umkristallisation und/oder „Filtration“ über einen Mischbettaustauscher. Die mehrstufige Synthese des geschützten hydrophoben Hexapeptids Z-Leu-Ala-Leu-Leu-Val-Leu-OH mit dem neuen Esterschutz zeigt die Vorteile dieser Schutzfunktion bei der Peptidsynthese. Wie bei Cysteinsäurepeptiden<sup>[2,6]</sup> erhöht die Sulfogruppe die Löslichkeit in polaren Solventien wesentlich: Der Methylester des genannten Hexapeptids ist unlöslich in Methanol und Dimethylformamid; dagegen konnte der 4-Sulfobenzylester über Sephadex LH 20 mit Methanol gereinigt werden.

Die Einführung der Sulfogruppe in die Benzylgruppe erhöht die Säurestabilität der Benzylerbinbindung wesentlich. Die selektive Deblockierung Z-geschützter Peptid-4-sulfobenzylester verläuft daher sehr viel unproblematischer als bei unsubstituierten Benzylen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Eigenschaften von Aminosäure-4-sulfobenzylestern (5).

- a) Abspaltung  
katalytische Hydrierung: Pd/H<sub>2</sub>,  
alkalische Verseifung: NaOH/H<sub>2</sub>O/Dioxan  
b) Stabilität gegen Säuren

	Spaltung von Leucin- -benzyl-	Spaltung von Leucin- -4-sulfobenzyl- -estern	Spaltung von Leucin- -4-nitrobenzyl- -estern
Trifluoressigsäure/17 h	12%	0.2%	—
2.5 n HBr/AcOH/ 24 h	100%	20%	10%