

4-Sulfobenzylester können durch katalytische Hydrierung oder alkalische Verseifung leicht gespalten werden. Die einfache Synthese, hohe Säurestabilität und löslichkeitsvermittelnden Eigenschaften machen die neue Schutzfunktion zu einer attraktiven Alternative gegenüber der Benzyl- und *p*-Nitrobenzylgruppe. Darüber hinaus verspricht die gezielte Anwendung von 4-Sulfobenzylestern, zum Beispiel in Kombination mit kationischen Schutzgruppen^[4, 10] oder basischen Aminosäuren (Histidin, Arginin), die wirkungsvolle Reinigung geschützter Peptidfragmente durch Ionenaustauschchromatographie.

Arbeitsvorschrift

(2): 100 ml (915 mmol) (1) wurden unter Eiskühlung zu 100 ml konzentrierter Schwefelsäure getropft. Bei Raumtemperatur wurden dann 300 ml 30proz. Oleum zugegeben. Das Reaktionsgemisch, das sich dabei auf etwa 80 °C erwärmt, wurde nach Abkühlen auf Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt; nach Waschen mit Wasser, Methanol und Ether und anschließendem Trocknen über P₂O₅ wurden 92.8 g rohes (2) (Ausbeute 54%) isoliert. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden; Zersetzung oberhalb 300 °C.

(3) (vgl. ^[9]): 18.72 g (100 mmol) (2) wurden in 500 ml einer 0.04 M wäßrigen Natriumacetat-Lösung suspendiert, mit Essigsäure auf pH = 3.3 eingestellt und bei 40 °C Badtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 6.9 g (100 mmol) Natriumnitrit in 30 ml Wasser versetzt. Nach 1 h Röhren bei der gleichen Temperatur wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, diese Lösung auf den Kationenaustauscher IRC-50 (Amberlite) aufgetragen und das Eluat gefriergetrocknet. Aus dem in Methanol gelösten Eluat wurde mit Ether das Produkt gefällt, das abgesaugt und über P₂O₅ getrocknet wurde; Ausbeute 20.4 g (97%) (3).

(4): 10.5 g (50 mmol) (3) wurden bei Raumtemperatur mit 110 ml 40proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig vermischt und 48 h gerührt. Der Eindampfrückstand wurde in Methanol gelöst und aus der Lösung mit Ether das Produkt gefällt, das abgesaugt und über P₂O₅ getrocknet wurde; Ausbeute 12.9 g (95%) (4).

L-Leucyl-4-sulfobenzylester (5b): 4.1 g (10 mmol) Boc-L-Leu-DCHA (DCHA = Dicyclohexylammonium) wurden mit 4 g (15.3 mmol) (4) in 30 ml wasserfreiem Dimethylformamid gerührt. Nach 24 h wurde vom Dicyclohexylammoniumbromid abgenutscht, das Solvens verdampft und der Rückstand 30 min mit Trifluoressigsäure gerührt. Im Vakuum wurde eingedampft, der farblose Feststoff mit 50 ml Ether digeriert und abgenutscht. Das Rohprodukt wurde in 50 ml 5proz. Essigsäure kurz auf 50 °C erwärmt, abgekühlt, abgenutscht und mit 5proz. Essigsäure gewaschen. Umkristallisation aus Wasser/Methanol (2/1 (v/v)) ergab 1.3 g (5b) (Fp = 249 °C; [α]_D²⁰ = -5.8 (c = 30proz. AcOH). Die gesamten Mutterlaugen wurden auf ca. 50 ml eingeengt und auf einen Mischbetttauscher aufgetragen (Dowex 50 WX 8, Dowex 44, NH₄OAc-Form). Aus dem gefriergetrockneten Eluat wurden weitere 1.1 g (5b) gewonnen; Gesamtausbeute 80%. Entsprechende Ester von L-Phenylalanin, L-Alanin und Benzylxycarbonyl-L-arginin wurden analog dargestellt. – Die Produkte (2)–(4) und (5b) wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Eingegangen am 20. Dezember 1979 [Z 451]

[1] E. Wünsch, Angew. Chem. 83, 773 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 786 (1971); K. Lübbe, E. Schröder, G. Kloss: Chemie und Biochemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine. Bd. I. Thieme, Stuttgart 1975, S. 169 ff.

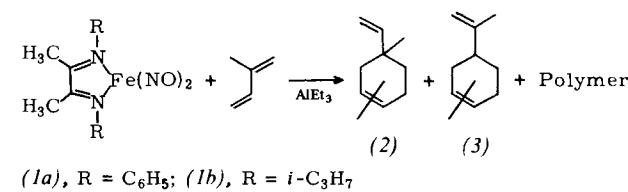
- [2] A. Hubbuch, W. Danho, H. Zahn in M. Goodman, J. Meienhofer: Proceedings of the Fifth American Peptide Symposium. Wiley, New York 1977, S. 540.
- [3] Th. Wieland, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 44, 5 (1965); I. G. Tesser, I. C. Balwert-Geers, Int. J. Pep. Protein Res. 7, 295 (1975); H. Anzinger, M. Mutter, E. Bayer, Angew. Chem. 91, 747 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 686 (1979).
- [4] H. Kunz, Chem. Ber. 109, 2670 (1976).
- [5] U. T. Rüegg, D. Jarvis, J. Rudinger, Biochem. J. 179, 127 (1979).
- [6] A. Hubbuch, E. Bülesbach, W. Danho, A. Schüttler, H. Zahn in E. Wünsch: Proceedings of the Second FRG-USSR Symposium on Chemistry of Peptides and Proteins. München 1978, S. 144.
- [7] S. S. Wang, B. F. Gisin, D. P. Winter, R. Makofske, I. D. Kulesha, C. Tzougraki, J. Meienhofer, J. Org. Chem. 42, 1286 (1977).
- [8] R. Bindewald, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1979.
- [9] J. Meisenheimer, J. Link, Justus Liebigs Ann. Chem. 479, 211 (1930).
- [10] R. Camble, R. Garner, G. T. Young, J. Chem. Soc. C 1969, 1911.

Starre Phenylgruppen-Konformation in Komplexen^[**]

Von Heindirk tom Dieck, Horst Bruder, Kurt Hellfeldt, Dieter Leibfritz und Martin Feigel^[†]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Chelatliganden vom Typ der Diazadiene, R—N=C(R')—C(R)=N—R (dad), haben sich besonders an Eisen als interessante Steuerliganden für homogenkatalytische Reaktionen erwiesen. So gelingt z. B. die Dimerisierung von Butadien oder Isopren mit (dad)₂Fe^[1], wobei die Produktverteilung zwischen Sechs- und Achtringverbindungen von Größe und Konformation der Gruppen R abhängt. Auch 2,2'-Bipyridyl und 2-Pyridinaldimine ergeben an Eisen interessante katalytische Systeme^[2]. Mit Komplexen (dad)Fe(NO)₂ (1) fanden wir neben der bekannten Dimerisierung von Isopren zu 1,4- und 2,4-Dimethyl-4-vinyl-1-cyclohexen (2) in Abhängigkeit von R, R' auch Polymerisation bei Raumtemperatur, vorwiegend zu 3,4-Polyisopren^[4] (Tabelle 1).



(1a), R = C₆H₅; (1b), R = i-C₃H₇

Tabelle 1. Reaktionen von (dad)Fe(NO)₂ (1) mit Isopren; Verhältnis Fe : Al : Isopren : Tetrahydrofuran = 1 : 1 : 150 : 150.

	T [°C]	t [h]	Umsatz [%]	Produkte (2) : (3) : Polymer
(1a) [a]	120	20	40	62 : 19 : 19
(1a)	80	20	30	65 : 7 : 28
(1b) [b]	25	24	100	0 : 0 : 100

[a] Kein AlEt₃-Zusatz. [b] Der Ansatz erstarrt trotz des Tetrahydrofuran-An-teils.

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck [†], Dr. H. Bruder [***], Dipl.-Chem. K. Hellfeldt Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Prof. Dr. D. Leibfritz, Dr. M. Feigel
Fachbereich Chemie und Biologie der Universität
D-2800 Bremen

[†] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Homogenkatalyse“) und von der BASF AG unterstützt. Die Möbbauer-Spektren wurden freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von Prof. Gülich, Mainz, gemessen.

[***] Neue Adresse: BASF AG, D-6700 Ludwigshafen.

Um Auskünfte über die sterischen Verhältnisse in der Koordinationsphäre des Eisens zu erhalten, untersuchten wir auch die Komplexierung sterisch anspruchsvoller dad-Liganden im Trischelatkomplexion $[(\text{dad})_2\text{Fe}]^{2+}$, das bisher nur mit $\text{R} = n\text{-Alkyl}$ bekannt war^[5]. Derartige Ionen lassen sich aber auch mit sekundären Alkylsubstituenten (z. B. $\text{R} = \text{Isopropyl, Cyclohexyl}$) synthetisieren^[1], während tertiäre Alkylgruppen *cis*- oder *trans*-Anordnungen zweier dad-Liganden am oktaedrisch koordinierten Metall ebenso verhindern wie an der trigonal-bipyramidalen Anordnung. Die für $(\text{dad})_2\text{Fe}$ typischen Reaktionen (reversible Addition von CO zu $(\text{dad})_2\text{FeCO}$, irreversible Addition von $(\text{CN})_2$ zu $(\text{dad})_2\text{Fe}(\text{CN})_2$) unterbleiben für $\text{R} = \text{tert-Butyl}$.

Überraschenderweise lassen sich Trischelate aber auch mit den als sperrig vermuteten Phenylderivaten, z. B. mit (4a) und (4b), darstellen. Ausgehend von Tetracarbonyleiseniodid erhält man die Trischelate als Iodide (5a) bzw. (5b). Die rigide Konformation dieser dichtgepackten Verbindungen spiegelt sich in einem einzigartigen Muster der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aromatischen Protonen wider.

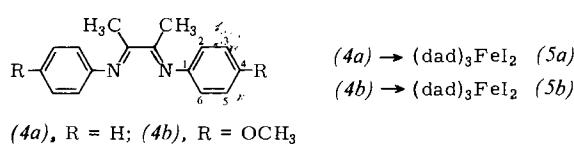


Abbildung 1 zeigt vom 270 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5b) nur den Ausschnitt der aromatischen Protonen. Die *o*-Wasserstoffatome H-2 und H-6 und ebenso die *m*-H-Atome H-3 und H-5 sind nicht äquivalent. H-6 zeigt eine deutliche, H-2 eine außergewöhnliche Hochfeldverschiebung. Mit den tabellierten Parametern der durch aromatische Ringströme^[6] verursachten Abschirmung und bekannten Strukturdaten anderer dad-Komplexe^[7] läßt sich für einen Verdrillungswinkel θ der Phenylgruppen von ca. 60° und sonst idealer oktaedrischer Koordination eine maximale Hochfeldverschiebung von H-2 um $\Delta\delta = 2.5$ ppm errechnen, die mit den gefundenen Werten befriedigend übereinstimmt ($\Delta\delta$ für (5a) 3.0, für (5b) 2.8 ppm). Für die übrigen Protonen, insbesondere H-6, ergibt die Rechnung dagegen keine Veränderungen. Die Hochfeldverschiebung von H-6 muß daher durch die anisotrope Abschirmung des 4π -Elektronensystem des dad-Liganden und/oder durch das 6π -Elektronensystem des Fedad-Chelattrings hervorgerufen werden. Der für die Position von H-2 zu einer benachbarten Phenylgruppe errechnete

mittlere Verdrillungswinkel von 60° ergibt für H-6 tatsächlich eine Lage direkt oberhalb eines Nachbarchelatring (siehe Abb. 1). Die restlichen Zuordnungen sind durch Einstrahlungsexperimente leicht zu treffen.

Paramagnetische Einflüsse zur Erklärung der ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen können ausgeschlossen werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum^[8] beobachtet man ebenfalls – wie zu erwarten – für jedes Ring-C-Atom ein Signal, allerdings ohne besondere Verschiebungen. Die Mößbauer-Daten der festen Verbindungen zeigen die für low-spin-Komplexe typischen Werte^[8,9]. Bei 80°C wird mittels Sättigungstransfer der Austausch H-2/6 und H-3/5 nachweisbar. Alle diese Befunde zeigen die ungewöhnliche Packungsdichte der sechs *N*-Substituenten an und belegen zugleich den Einfluß eines einzelnen dad-Liganden auf die übrigen Koordinationsstellen in einem oktaedrischen Komplex.

Arbeitsvorschrift

(1): $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und das betreffende dad reagieren bei Raumtemperatur in ca. 0.5 M Toluollösung fast quantitativ zu grünschimmernden, luftempfindlichen, im Durchlicht braunen Kristallen von (1).

(5): $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ wird mit dem entsprechenden dad (Molverhältnis 1 : 3) bei 40°C 20 h in Acetonitril gerührt. Die quantitativ erhaltenen, tiefblau-violetten Kristalle sind luftbeständig.

Eingegangen am 7. Januar 1980 [Z 452]

- [1] H. tom Dieck, H. Bruder, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 24; H. Bruder, Dissertation, Universität Frankfurt 1977.
- [2] A. Yamamoto, K. Morifumi, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, J. Am. Chem. Soc. 90, 1878 (1968); C. Y. Wu, H. E. Swift, J. Catal. 24, 510 (1972); S. Wanatabe, K. Suga, H. Kikuchi, Aust. J. Chem. 23, 385 (1970).
- [3] D. Huchette, B. Thery, F. Petit, J. Mol. Catal. 4, 433 (1978); D. Ballivet-Tkatchenko, M. Riveccie, N. El Murr, J. Am. Chem. Soc. 101, 2763 (1979).
- [4] K. Helfeldt, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1980.
- [5] P. Krumbholz, O. A. Serra, M. A. DePaoli, Inorg. Chim. Acta 15, 25 (1975) und frühere Arbeiten.
- [6] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe: High Resolution NMR Spectroscopy. Pergamon Press, Oxford 1965, Anhang Bd. I.
- [7] H. tom Dieck, H. Bruder, K. Helfeldt, A. Kinzel, J. Klaus, A. Lauer, B. Runge, M. Svoboda, J. Pure Appl. Chem., im Druck; Section Lecture s 16, IXth I.C.O.C., Sept. 1979, Dijon.
- [8] (5a): $^{13}\text{C-NMR}$ (bez. auf TMS): 183.7 (C=N); 146.8 (C1); 130.3, 129.8, 128.6 (C3, C4, C5); 121.3, 119.4 (C2, C6). Mößbauer-Daten (bez. auf $^{57}\text{Co/Rh}$): $\delta = 0.19$ mm/s; $\Delta E_Q = 0.55$; $\Gamma = 0.30$. (5b): $^{13}\text{C-NMR}$: 183.3 (C=N); 158.9 (C4); 139.7 (C1); 122.6, 120.5 (C2, C6); 115.8, 114.4 (C3, C5).
- [9] E. Baggio-Saitovich, M. A. DePaoli, Inorg. Chim. Acta 17, 59 (1976).

„Lebende Polymere“ bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität

Von Hansjörg Sinn, Walter Kaminsky, Hans-Jürgen Vollmer und Rüdiger Woldt^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Bier^[1] wendete den Begriff „living polymers“ erstmals auf die Polymerisation von α -Olefinen mit Ziegler-Katalysatoren an: Er fand, daß die Polymerisation nach Entzug oder Verbrauch des Monomers für viele Stunden unterbrochen werden kann, ohne daß nach erneuter Monomerzugabe die Aktivität der Katalysatoren abnimmt.

Eine solche langanhaltende Aktivität ist nur möglich, wenn die Inaktivierung der Katalysatoren durch Nebenreak-

[*] Prof. Dr. H. Sinn, Prof. Dr. W. Kaminsky [*], Dr. H.-J. Vollmer, Dipl.-Chem. R. Woldt
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, Abteilung für Angewandte Chemie
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[*] Korrespondenzautor.

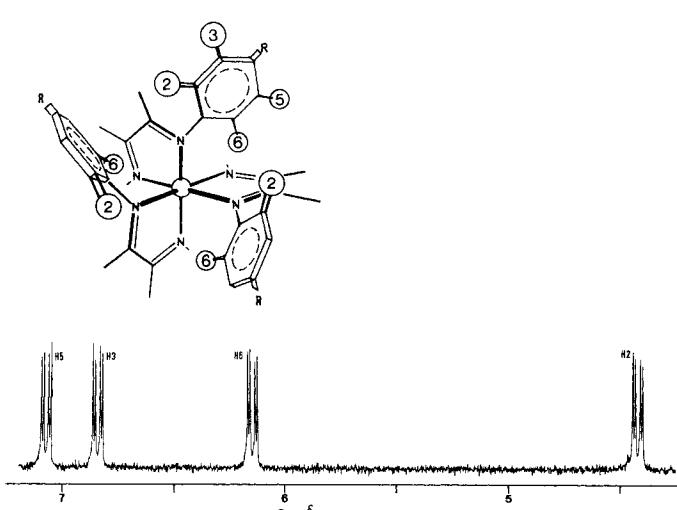


Abb. 1. 270 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5b) in CD_3CN (Phenylprotonen-Bereich). In der Strukturkizze sind der Übersichtlichkeit halber nur drei der sechs *N*-Substituenten gezeichnet.