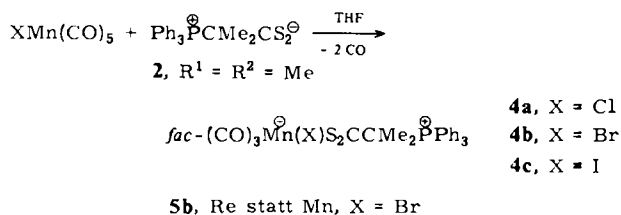


oder besser  $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$  herstellen. Die geringen Koordinationsverschiebungen im  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weisen auf ähnliche Bindungsverhältnisse im freien und koordinierten Betain-Liganden **2** hin.



Bei der Umsetzung der Phosphoniumsalze **3**,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$  oder  $\text{H}$ , mit  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  und  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  lassen sich die erwarteten *cis*-Tetracarbonylkomplexe mit anionischem Liganden (Anion von **3**) zwar IR-spektroskopisch nachweisen, aber nicht isolieren. Aus **2**,  $\text{R}^1 = \text{CN}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ <sup>[7]</sup>, erhielten wir den stabileren Cyan(phosphorandiyl)dithioacetato-Komplex als erstes Beispiel dieses Strukturtyps.

Zur Absicherung von **4a–c** und **5b** als zwitterionische Neutralkomplexe haben wir von **4b** und **5b** röntgenographische Kristallstrukturbestimmungen durchgeführt (Fig. 1). Beide Komplexe kristallisieren isomorph in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , zersetzen sich jedoch bei Raumtemperatur im Röntgenstrahl. Wir haben deshalb die Reflexdaten bei  $-110^\circ\text{C}$  gesammelt (keine Intensitätsabnahme).

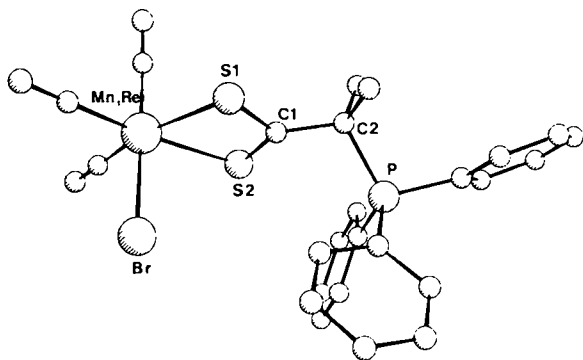


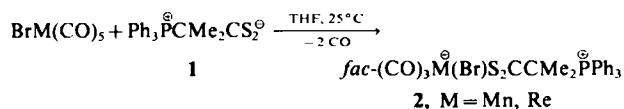
Fig. 1. Molekülstruktur von **4b** und **5b** bei  $-110^\circ\text{C}$  im Kristall. Wichtigste Abstände und Winkel von **4b**:  $\text{Mn}-\text{S}1$  2.351(1),  $\text{Mn}-\text{S}2$  2.380(1),  $\text{S}1-\text{C}1$  1.691(5),  $\text{S}2-\text{C}1$  1.675(5),  $\text{C}1-\text{C}2$  1.522(6),  $\text{P}-\text{C}2$  1.863(5) Å;  $\text{S}1-\text{C}1-\text{S}2$   $112.5(3)^\circ$ ; von **5b**:  $\text{Re}-\text{S}1$  2.488(1),  $\text{Re}-\text{S}2$  2.503(1),  $\text{S}1-\text{C}1$  1.717(4),  $\text{S}2-\text{C}1$  1.664(4),  $\text{C}1-\text{C}2$  1.526(5),  $\text{P}-\text{C}2$  1.876(4) Å;  $\text{S}1-\text{C}1-\text{S}2$   $113.6(2)^\circ$ .

Die Zersetzlichkeit der Kristalle bei Raumtemperatur unter Bestrahlung beruht vermutlich auf dem Bruch der  $\text{P}-\text{C}2$ -Bindung, d. h. auf  $\text{PPh}_3$ -Abspaltung. Wir haben von beiden Verbindungen Raumtemperaturdaten gemessen (Intensitätsabnahme 10–20% innerhalb 2–3 d,  $R=0.07$ – $0.10$ ); die mit diesen Daten erhaltenen „mittleren“ Strukturen zeigten deutlich eine „Abdrift“ der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen mit  $\text{P}-\text{C}2$ -Abständen von ca. 2.0 Å!

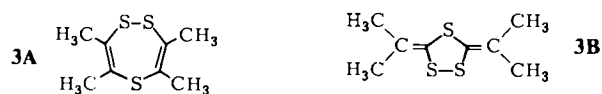
## Bildung von Bis(isopropyliden)-1,2,4-trithiolan aus 2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithiopropionat\*\*

Von Udo Kunze\*, Reinhard Merkel und Werner Winter

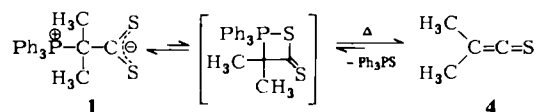
2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithiopropionat **1** reagiert mit Carbonylmangan- und -rheniumhalogeniden nur unter striktem Lichtausschluß zu einheitlichen *fac*-Tricarbonylkomplexen **2**<sup>[1]</sup>:



Setzt man jedoch **1** mit  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  in siedendem Tetrahydrofuran (THF) unter Lichteinwirkung um, so entsteht eine orangefarbene Lösung, in der IR-spektroskopisch kein neuer Carbonylmetallkomplex nachweisbar ist. Beim Einengen fällt Pentacarbonylrheniumbromid nahezu vollständig wieder aus. Aus dem Filtrat läßt sich nach Abdampfen des Lösungsmittels ein gelbes Produkt der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_3$  **3** absublimieren. Es erwies sich als identisch mit dem Produkt, das *Schaumann* und *Grabley*<sup>[2]</sup> durch direkte Zersetzung von **1** erhalten hatten.



Von den möglichen Isomeren für **3** gaben *Schaumann* und *Grabley* aufgrund der beiden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale [ $\delta=24.22$  ( $\text{CH}_3$ ),  $129.19$  ( $\text{C}=\text{C}$ )] der 1,2,5-Trithiepin-Struktur **3A** den Vorzug. Wegen der für exocyclische Isopropyliden-Gruppen typischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale [ $\delta=1.93$  (s),  $2.02$  (s)] und des sehr intensiven Dimethylthioketen-Fragments im Massenspektrum ( $m/z$  86) erschien uns die Formulierung als 1,2,4-Trithiolan **3B** wahrscheinlicher. Trithiolane sind recht stabil und entstehen auf zahlreichen Wegen<sup>[3]</sup>.



Die Bildung des Trithiolans **3B** läßt sich durch [3+2]-Cycloaddition des Betains **1** mit dem durch Wittig-Reaktion erzeugten Thioketen **4** erklären. Anders als bei den Betain-Komplexen **2** ist die  $\text{PPh}_3$ -Eliminierung aus **1** thermisch aktiviert.

Eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> bewies die Richtigkeit des Strukturvorschlags **3B** (Fig. 1). Das Molekül liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse (durch  $\text{S}1$  und die Mitte zwischen  $\text{S}2$  und  $\text{S}2'$ ); der Ring nimmt deshalb exakte Halbsesselkonformation ein. Beim sehr ähnlich gebauten Bis(cyclohexyliden)trithiolan wurde die gleiche Bevorzugung einer  $\text{C}_2$ -Symmetrie des gesamten Moleküls beobachtet<sup>[3]</sup>, die allerdings in diesem Fall nicht kri-

Eingegangen am 11. Februar 1981,  
in veränderter Fassung am 18. Februar 1982 [Z 50a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 711–717

[1] C. N. Matthews, G. H. Birrum, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 373.

[4] H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, K. Roth, *Chem. Ber.* 112 (1979) 28.

[5] E. Schaumann, F. F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1702.

[7] J. J. Pappas, E. Gancher, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3877.

[\*] Prof. Dr. U. Kunze, R. Merkel

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Doz. Dr. W. Winter [\*]

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

[\*] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Koordinationschemie funktioneller Phosphor-Ylide, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 1. Mitteilung: [1].

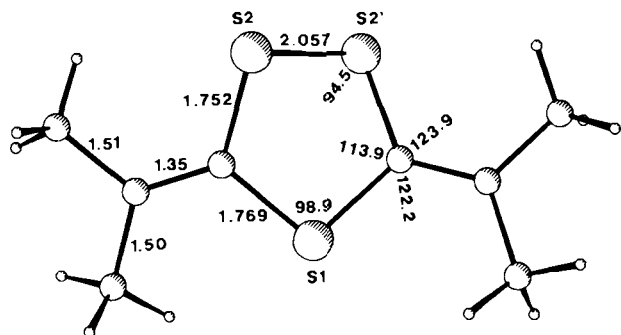


Fig. 1. Molekülstruktur von **3B** im Kristall. Standardabweichungen: 0.003, 0.005 bzw. 0.1 Å für die SS-, CS- bzw. CC-Bindungslängen und 0.2–0.4° für die Bindungswinkel.

stallographisch bedingt war. Offensichtlich führt in beiden Fällen die Abstoßung der freien Elektronenpaare an den benachbarten Schwefelatomen zu dieser Konformation<sup>[5]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 1.1 g (2.6 mmol)  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  und 1.0 g (2.6 mmol) **1** in 40 mL THF wird 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wird **3B** aus dem Rückstand absublimiert und aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert; Ausbeute 160 mg (60%),  $\text{Fp} = 112\text{--}113^\circ\text{C}$ . Der Sublimationsrückstand enthält  $\text{PPh}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{PS}$ .

Eingegangen am 11. Februar 1981,  
in veränderter Fassung am 18. Februar 1982 [Z 50b]

- [1] U. Kunze, R. Merkel, W. Winter, *Angew. Chem.* **94** (1982) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) Nr. 4.  
[2] E. Schaumann, F. F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1702.  
[3] W. Winter, H. P. Bühl, H. Meier, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 1015.  
[4] Monoklin,  $\text{C2/c}$ ,  $Z=4$ ;  $a=16.658(4)$ ,  $b=6.482(1)$ ,  $c=12.891(1)$  Å,  $\beta=109.01(1)^\circ$ ; Datensammlung: NONIUS CAD 4,  $\text{Cu}_K\alpha$  (Graphitmonochromator), 649 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F \geq 4\sigma(F)$ ; Lösung und Verfeinerung: Patterson-Funktion,  $R=0.053$  (S, C anisotrop).  
[5] G. Casalone, A. Mugnoli, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 415.

### Der 1,3-Dithian-2-yl-methoxycarbonyl-(Dmoc)-Rest, eine Sicherheitsschutzgruppe für die Aminofunktion bei der Peptidsynthese\*\*

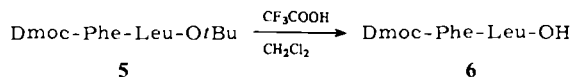
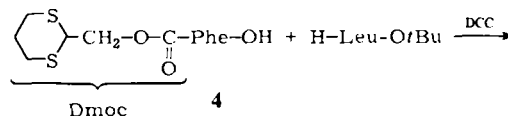
Von Regina Barthels und Horst Kunz\*

Professor Helmut Zahn zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Peptid- und insbesondere bei der Glycopeptidsynthese<sup>[8]</sup> benötigt man Schutzgruppen, die unter milden Bedingungen selektiv abzuspalten sind. Mit einer Zweistufenschutzgruppe vermeidet man die Anwesenheit solcher empfindlicher Gruppen während der Synthese: Die stabile Form der Schutzgruppe wird erst vor der Abspaltung durch chemische Modifizierung in eine labile Form umgewandelt.

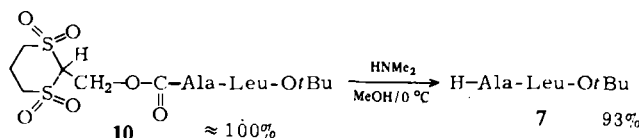
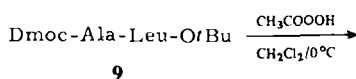
Die von uns zum Schutz der Aminofunktion bei Peptidsynthesen in diesem Sinne entwickelte 2-Methylthioethoxycarbonyl-(Mtc-)Gruppe<sup>[9]</sup> ist wohl gegen Basen, nicht aber gegen starke Säuren ausreichend stabil. Wir haben sie deshalb zur 1,3-Dithian-2-yl-methoxycarbonyl-(Dmoc-)

Gruppe abgewandelt. Diese Gruppe kann über das entsprechende *p*-Nitrophenylcarbonat in Aminosäure-trimethylbenzylammoniumsalze eingeführt werden. Mit Dmoc-Aminosäuren wie **4** gelingen Peptidsynthesen sowohl nach dem Carbodiimid-<sup>[5]</sup> als auch nach dem Mischanhydrid-Verfahren<sup>[6]</sup>.



Der Dmoc-Schutz ist gegen Trifluoressigsäure/Dichlormethan bei  $25^\circ\text{C}$  stabil, so daß die *tert*-Butylestergruppe, z. B. in **5**, selektiv abgespalten werden kann.

Die gegen Säuren und Basen beständige Dmoc-Gruppe des Dmoc-Dipeptidesters **9** wird zur Abspaltung mit Peressigsäure zum Disulfon **10** oxidiert.



Die oxidierte Verbindung **10** kann mit 20proz. Dimethylamin in Methanol bei  $0^\circ\text{C}$  oder mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung nach einem ElcB-Mechanismus vollständig von der Schutzgruppe befreit werden.

Die Dmoc-Gruppe ist also eine sichere, unter den sauren und basischen Bedingungen der Peptidsynthese stabile Amino-Schutzgruppe, die sich nach einfacher Modifizierung leicht ablösen läßt.

Eingegangen am 21. Mai 1981,  
in veränderter Fassung am 24. Februar 1982 [Z 51]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 702–710

- [5] F. Weygand, D. Hoffmann, E. Wünsch, *Z. Naturforsch. B* **21** (1966) 426.  
[6] Th. Wieland, J. Fasel, H. Faulstich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **713** (1968) 201.  
[8] H. Kunz, H. Kauth, *Angew. Chem.* **93** (1981) 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 895.  
[9] H. Kunz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3693.

### Neuartige Anwendung von Sulfonylchloridfluorid zur Synthese von Organophosphor-Fluor-Verbindungen: Direkte Umwandlung von $>\text{P}(\text{O})\text{H}$ - und $>\text{P}(\text{O})\text{OH}$ - in $>\text{P}(\text{O})\text{F}$ -Gruppen

Von Andrzej Łopusiński und Jan Michalski\*

Das leicht zugängliche<sup>[1]</sup> Sulfonylchloridfluorid **2** wird häufig als Lösungsmittel bei der spektroskopischen Untersuchung von Carbokationen<sup>[2]</sup> und gelegentlich bei organischen Synthesen<sup>[3]</sup> verwendet. Kürzlich wurden mit

[\*] Prof. Dr. H. Kunz, R. Barthels  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

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

[\*] Prof. Dr. J. Michalski, Dr. A. Łopusiński  
Polish Academy of Sciences  
Centre of Molecular and Macromolecular Studies  
Boczna 5, PL-90-362 Łódź (Polen)