

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^[5].

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 PPh_3 und Ph_3PS .

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, 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**

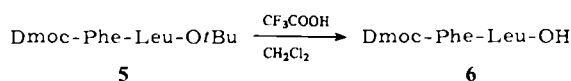
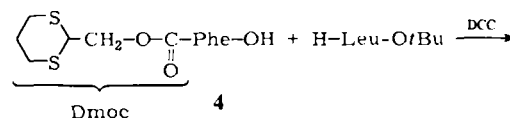
Von Regina Barthels und Horst Kunz*

Professor Helmut Zahn zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Peptid- und insbesondere bei der Glycopeptidsynthese^[8] 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.

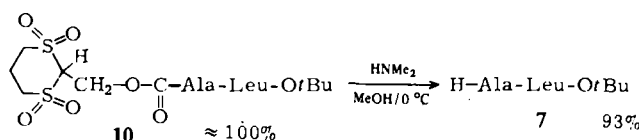
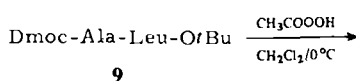
Die von uns zum Schutz der Aminofunktion bei Peptidsynthesen in diesem Sinne entwickelte 2-Methylthioethoxycarbonyl-(Mtc-)Gruppe^[9] ist wohl gegen Basen, nicht aber gegen starke Säuren ausreichend stabil. Wir haben sie deshalb zur 1,3-Dithian-2-yl-methoxycarbonyl-(Dmoc-)

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-^[5] als auch nach dem Mischanhydrid-Verfahren^[6].



Der Dmoc-Schutz ist gegen Trifluoressigsäure/Dichlormethan bei 25°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°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^[1] Sulfonylchloridfluorid **2** wird häufig als Lösungsmittel bei der spektroskopischen Untersuchung von Carbokationen^[2] und gelegentlich bei organischen Synthesen^[3] verwendet. Kürzlich wurden mit

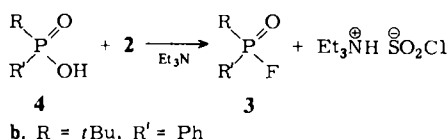
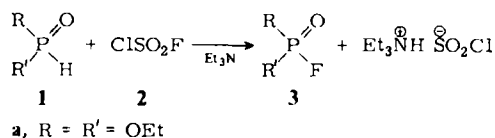
[*] Prof. Dr. H. Kunz, R. Barthels
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

[**] 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)

ClSO_2F auch Organophosphor-Fluor-Verbindungen $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{F}$ und R_3PF_2 aus Sulfiden und Seleniden >P=X hergestellt^[4].

Verbindungen mit der Teilstruktur $\text{>P}(\text{O})\text{H}$ und $\text{>P}(\text{O})\text{OH}$ wie 1 bzw. 4 können als Protonendonoren fungieren. Wir fanden eine neue Methode für ihre Umwandlung in Säurefluoride $\text{>P}(\text{O})\text{F}$ 3: die Umsetzung mit 2, die unter äußerst milden Bedingungen gelingt.



Dialkylphosphite und andere Verbindungen vom Typ 1 reagieren bei -40°C in Dichlormethan mit 2 in Gegenwart von tertiärem Amin zu Fluoriden 3. Höchstwahrscheinlich verläuft die Reaktion über $\text{RR}'\text{POH}$, das Tautomer von 1 mit trikoordiniertem Phosphor. Die wichtigste Entdeckung war jedoch, daß sich 2 in Dichlormethan bei -60°C glatt mit Salzen tetrakoordinierter Phosphorsäuren 4 zu Fluoriden 3 umsetzt. Bei höheren Temperaturen entstehen neben 3 die Chloride $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, vermutlich über die gemischten Anhydride $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{OSO}_2\text{Cl}$.

Arbeitsvorschrift

3b: 1.5 g (0.012 mol) 2 wurde bei -65°C zu einer Lösung von 1.9 g (0.01 mol) *tert*-Butyl(phenyl)phosphinsäure 4b in 15 mL CH_2Cl_2 und 1.0 g (0.01 mol) Et_3N gegeben. Die Mischung wurde bei -55 bis -60°C 2 h gerührt. Nach 6 h bei 0°C wurde die Lösung mit 15 mL H_2O gewaschen. Destillation der über MgSO_4 getrockneten organischen Phase ergab 1.5 g (73%) *tert*-Butyl(phenyl)phosphinsäurefluorid 3b, $K_p = 68-70^\circ\text{C}/0.2$ Torr, $\delta(^{31}\text{P}) = 58.63$, $J_{\text{PF}} = 1048$ Hz; $\delta(^{19}\text{F}) = 98.34$ (CFCl_3 int).

3a: Auf ähnliche Weise wurde aus 1.3 g (0.01 mol) 1a, 1.0 g (0.01 mol) Et_3N und 1.5 g (0.012 mol) 2 bei -40°C Diethylfluorophosphat 3a in 85% Ausbeute erhalten; $K_p = 59-60^\circ\text{C}/12$ Torr, $\delta(^{31}\text{P}) = -9.4$, $J_{\text{PF}} = 964$ Hz.

Eingegangen am 15. Dezember 1981 [Z 55]

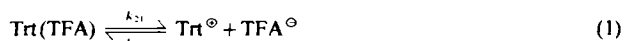
- [1] C. W. Tullock, D. D. Coffmann, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 2016.
 [2] G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5163.
 [3] G. A. Olah, S. C. Narang, A. Garcia-Luna, *Synthesis* 1980, 659, 661; M. Hedayatullah, A. Guy, *Phosphorus Sulfur* 7 (1979) 95; G. A. Sokolskii, *Zh. Obshch. Khim.* 36 (1966) 860.
 [4] A. Łopusiński, J. Michalski, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 290.

Relaxationsuntersuchungen zur Stabilisierung von Trityl-Kationen durch Säure**

Von Franz L. Dickert* und Helmut Fackler

Supersäuren ermöglichen die Herstellung äußerst reaktiver Carbenium-Ionen^[1]. Die gut stabilisierten Trityl-Katio-

nen Tr^\oplus werden dagegen bereits aus Triphenylmethanol durch Säuren von der Stärke gewöhnlicher Mineralsäuren erhalten^[2]. So nimmt beim ionogenen Trityl-trifluoracetat $\text{Trt}(\text{TFA})$ die Leitfähigkeit in Acetonitril bei Zugabe von Trifluoressigsäure $\text{H}(\text{TFA})$ beträchtlich zu^[3a]. Dies ist nicht auf die in Acetonitril praktisch undissoziierte Säure^[3b], sondern auf die Bildung von Trityl-Kationen zurückzuführen:



Zur Erklärung der Leitfähigkeitszunahme führten wir Relaxationsuntersuchungen^[4] durch (Drucksprungmethode mit Leitfähigkeitsdetektion und optischer Beobachtung). Die Befunde in Fig. 1^[3c] weisen darauf hin, daß bei der Ionenrekombination nach Gl. (1) die Ionenpaarbildung als vorgelagerter Schritt vernachlässigt werden kann.

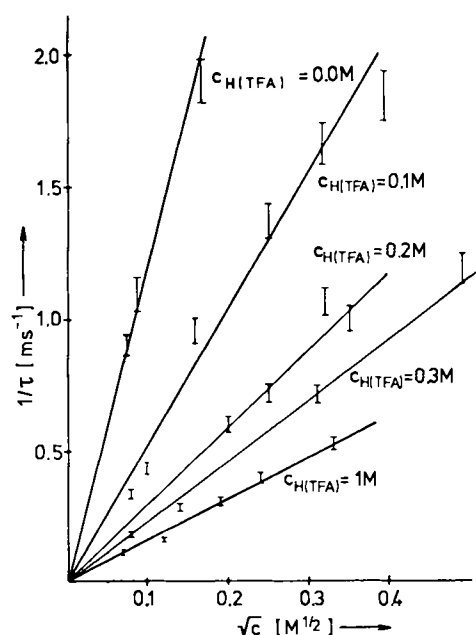


Fig. 1. Reziproke Relaxationszeiten $1/\tau$ als Funktion der Bruttokonzentrationen von Trityl-trifluoracetat in Acetonitril, mit zugefügter Trifluoressigsäure als Scharparameter bei 273 K.

In Tabelle I sind die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter aufgeführt. k_{21} wurde unabhängig von den Relaxationsuntersuchungen durch ^{19}F -NMR-Messungen bestimmt^[3b]. Die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts (1) durch Säurezugabe zugunsten der Bildung von Trityl-Kationen ist auf eine drastische Verminderung von k_{12} zurückzuführen. Trifluoressigsäure mit der Akzeptorzahl $\text{AN} = 105.3$ in der Gutmann-Skala^[5] solvatisiert Anionen äußerst wirksam über H-Brücken, mit

Tabelle I. Geschwindigkeitskonstanten k_{12} der Ionenrekombination mit Aktivierungsparametern sowie Geschwindigkeitskonstanten k_{21} der Dissoziation für Trityl-trifluoracetat in Trifluoressigsäure + Acetonitril.

$c_{\text{H}(\text{TFA})}$ [mol/L]	k_{12} (273 K) [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	ΔH_{12}^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔS_{12}^\ddagger [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	k_{21} (273 K) [s ⁻¹]
0.0	$(6.0 \pm 2.0) \cdot 10^6$	28 ± 3	-24 ± 4	6.9 ± 0.4
0.1	$(8.2 \pm 0.8) \cdot 10^5$	29 ± 3	-22 ± 4	11.0 ± 0.6
0.2	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^5$	31 ± 3	-17 ± 4	11.0 ± 0.9
0.3	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^5$	36 ± 3	-9 ± 4	11.0 ± 1.2
1.0	$(6.8 \pm 0.7) \cdot 10^4$	44 ± 3	$+9 \pm 4$	11.0 ± 1.8

[*] Prof. Dr. F. L. Dickert, H. Fackler
 Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
 der Universität Erlangen-Nürnberg
 Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

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