

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\*\*

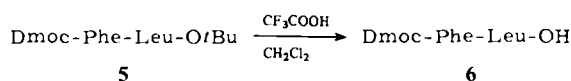
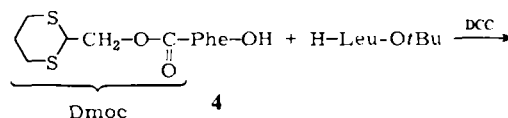
Von Regina Barthels und Horst Kunz\*

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.

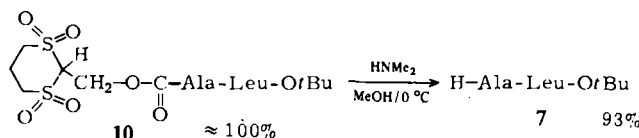
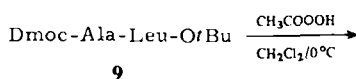
Die von uns zum Schutz der Aminofunktion bei Peptidsynthesen in diesem Sinne entwickelte 2-Methylthioethoxycarbonyl-(Mtc-)Gruppe<sup>[9]</sup> ist wohl gegen Basen, nicht aber gegen starke Säuren ausreichend stabil. Wir haben sie deshalb zur 1,3-Dithian-2-yl-methoxycarbonyl-(Dmoc-)

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)