

Gegenwärtig untersuchen wir, ob und wie sich ähnliche Cluster darstellen lassen. Aus PbCl_2 und 1 konnte analog Gleichung (a) eine Bleiverbindung der zu erwartenden Zusammensetzung isoliert werden, deren Struktur jedoch noch unbekannt ist.

Experimentelles

Ein Gemisch aus 1 (0.3 g, 0.1858 mmol), wasserfreiem SnCl_2 (0.0235 g, 0.1239 mmol) und AgClO_4 (0.0513 g, 0.2478 mmol) in THF (40 mL) wurde bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Die Suspension wurde zur Trockne eingeengt, und der Rückstand wurde mit Diethylether (50 mL) versetzt. Vom weißen Rückstand ($\text{AgCl} + \text{NBu}_4\text{ClO}_4$) wurde abfiltriert. Das gelbe Filtrat wurde zur Trockne eingeengt, der ölige Rückstand in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und 2 durch Zusatz von Pentan ausgefällt (Ausbeute: 75%). Korrekte C,H,N-Analyse $F_p = 170^\circ\text{C}$ (Zers.); molare Leitfähigkeit (Aceton, $c \approx 5 \times 10^{-4} \text{ M}$): $128 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1638 \text{ w}, 1611 \text{ w}, 1511 \text{ s}, 1967 \text{ s}, 964 \text{ s}$ (C_6F_5); 813 s, 805 s (X-empfindlich [10]); 885 (NBu_4^+); 296 m, br ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$).

Eingegangen am 8. Juni 1990 [Z 4004]

CAS-Registry-Nummern:
1, 90590-30-0; 2, 130246-95-6.

- [1] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* 89 (1989) 11, zit. Lit.
- [2] D. M. T. Chan, T. B. Marder, *Angew. Chem. 100* (1988) 436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 442.
- [3] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 525.
- [4] R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 888.
- [5] Für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von 2 wurden durch langsame Diffusion von n-Hexan in eine Lösung von 2 in CH_2Cl_2 erhalten. Röntgenstrukturanalyse: $\text{Pt}_3\text{SnCl}_3\text{F}_{30}\text{NC}_{52}\text{H}_{36}$; Raumgruppe Cc , $a = 19.3966(12)$, $b = 15.1882(17)$, $c = 41.4803(25)$ Å, $\beta = 93.799(5)^\circ$, $V = 12193.3$ Å 3 , $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit). Größe $0.25 \times 0.15 \times 0.2$ mm. $\mu(\text{Mo}_K) = 78.06 \text{ cm}^{-1}$. Absorptionskorrektur (12 Ψ -Scans, mit Transmissionsfaktoren von 0.311 – 0.484). Siemens-STOE-AED-2-Vierkreisdiffraktometer. Profilangepaßte Intensitäten^[11], $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, ω -Scan. Gesamtzahl der Reflexe 11 521. 7545 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 5\sigma(F_0)$. Schweratommethode, $R = 0.052$, $R_w = 0.049$ [12]. Anisotrope Beschreibung von Pt, Sn, Cl und F. Wichtungsschema: $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00047 F_0^2$; 1091 Variable. Die enantiomorphe Form wurde nach dem niedrigeren gewichteten R -Wert ausgewählt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] M. Nardelly, *Comput. Chem.* 7 (1983) 95.
- [7] R. U. Lindsey, Jr., G. W. Parshall, U. G. Stolberg, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 109.
- [8] L. J. Guggenberger, *Chem. Commun.* 1968, 512.
- [9] L. Pauling: *The Nature of Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 403.
- [10] R. Usón, J. Forniés, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1988) 288, zit. Lit.
- [11] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76: Program of Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge (England), 1976.

$\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$, eine Alkalimetallhalogenid-Intercalationsverbindung **

Von Darryl D. DesMarteau, Thomas Grellig,
Sun-Hee Hwang und Konrad Seppelt *

Caesiumfluorid ist einer der stärksten Fluorid-Katalysatoren, da in ihm ein großes Kation mit einem kleinen Anion

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, T. Grellig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

Prof. D. D. DesMarteau, S.-H. Hwang
Department of Chemistry, Clemson University
Clemson, SC 29631 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung gefördert. Wir danken Prof. G. Meyer, Hannover, für die Berechnung der MAPLE-Werte.

im NaCl-Typ vereinigt ist. Das Salz zeigt daher eine starke Tendenz zur „Vergrößerung“ des Anions in Form intermäßiger oder permanenter anionischer Fluorkomplexe. Die Zahl der komplexen Caesiumfluoride des Typs Cs_xAF_y ist kaum zu überschauen, wobei A fast jedes Element des Periodensystems sein kann. Viele ihrer Strukturen sind bekannt.

Bei Bromierungsreaktionen fluorierter Nitrile in Gegenwart von CsF wurde beobachtet, daß letzteres Brom absorbiert, welches bei Raumtemperatur nur unter Schwierigkeiten entfernt werden kann^[1, 2]. Nähere Untersuchungen ergaben, daß CsF Brom und Iod im Verhältnis $\text{CsF}:X_2 = 1:1$ und $2:1$ aufnimmt^[3]. Der $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$ -Komplex erwies sich als wirksames Reagens bei der Oxidation fluorierter Nitrile und Imine zu N-Brom-Derivaten, sowie der Umwandlung von N-Cl- zu N-Br-Bindungen in *N,N*-Dichloramine. Über die Neuartigkeit dieser CsF-Halogen-Komplexe hinaus ließen diese Eigenschaften die Strukturuntersuchung der Komplexe wünschenswert erscheinen.

Die halogenreichen 1:1-Phasen bilden sich mit überschüssigem Halogen bei Raumtemperatur, die 2:1-Phasen werden daraus bei 10^{-2} mbar und Raumtemperatur gebildet. Die Vermutung, daß in den 1:1-Phasen die Polyhalogenid-Ionen $[\text{Br}-\text{Br}-\text{F}]^\ominus$ und $[\text{I}-\text{I}-\text{F}]^\ominus$ vorliegen, (vgl. Br_3^\ominus , BrF_2^\ominus , ICl_2^\ominus , $\text{Cl}_2\text{F}^\ominus$), war mit dem Raman-Spektrum von $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$ nicht vereinbar. Dieses weist nur eine starke Bande bei $\tilde{\nu} = 292.5 \text{ cm}^{-1}$ auf, die nur geringfügig relativ zur Raman-Bande des elementaren Broms (317 cm^{-1}) verschoben ist. Eine Br-F-Valenzschwingung wird nicht beobachtet.

Im Fall des $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$ hatten wir Erfolg mit der Züchtung von Einkristallen (Abb. 1). Zu unserer Überraschung erwies

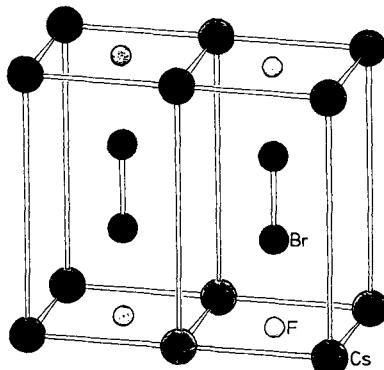


Abb. 1. Struktur zweier benachbarter $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$ -Einheitszellen im Kristall. Die orangefarbenen Kristalle wurden in einer Glasampulle bei 80°C aus CsF in einem großen Überschuß an Br_2 innerhalb vier Wochen gezüchtet. Enraf-Noënius CAD-4-Diffraktometer, $T = -153^\circ\text{C}$, $\text{Mo}_K\alpha$, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, DIFABS-Absorptionskorrektur. SHELX, vollständige Matrix, $P4/mmm$ (Nr. 123), $a = 417.7(2)$, $c = 736.4(2)$ pm, $V = 128.5 \text{ } 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$. Reflexe: 886 gemessen, 287 unabhängig, davon 264 mit $I \geq 3\sigma(I)$ innerhalb $2 \leq \theta \leq 40^\circ$. $R = 3.15$, $R_w = 2.6\%$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54259, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

sich die Substanz als CsF-Intercalationsverbindung mit Br_2 als Gastmolekül. Die Caesiumfluorid-Struktur (NaCl-Typ) ist parallel zu einer der (100)-Flächen aufgeweitet, die Br_2 -Moleküle sind dazu senkrecht zwischen den Fluoratomen gestapelt. Caesium- und Fluoratome stehen nunmehr längs [100] auf Deckung, so daß zur Strukturbeschreibung eine kleine tetragonal-primitive Zelle ausreicht. Der $\text{Br}-\text{Br}$ -Abstand von 232.4 pm ist nur wenig länger als die Bindungslängen in elementarem Brom (228 pm), und die $\text{Br}\cdots\text{F}^\ominus$ -Kontakte sind mit 252.1 pm um ca. 40 % länger als eine normale

Br-F-Bindung. Ein kovalenter Bindungsanteil sollte also sehr gering sein.

Wenn man die NaCl-Struktur als besonders stabil ansieht, ist die Reaktion sehr überraschend. Aber die Berechnung des Madelung-Anteils der Gitterenergie (MAPLE)^[4] für CsF zeigt, daß bei einer Spaltung parallel (100) sich die Gitterenergie um nur 6 % verringert, was auch die leichte Spaltbarkeit parallel (100) erklärt. Dieser kleine Verlust an Gitterenergie kann offenbar bereits durch die sehr schwache Br \cdots F $^{\ominus}$ -Wechselwirkung in Größe weniger kJ mol $^{-1}$ kompensiert werden.

Das Cs^+ -Ion ist quadratisch-planar koordiniert, und der $\text{Cs}^+ \cdots \text{F}^-$ -Abstand in CsF von 300 pm ist im $\text{CsF}\cdot\text{Br}_2$ auf 294.0 pm verkleinert. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem $\text{Cs}^+ \cdots \text{F}^-$ -Abstand von 293.6 pm im CsF unter 48 kbar (CsCl -Typ)^[5]. Wenn man die Bromatome im Abstand von 3.88 pm ebenfalls zur Koordinationssphäre eines Cs^+ -Ions zählt, ergibt sich eine Koordinationszahl von 12 und als entsprechender Koordinationspolyeder eine quadratische Säule.

Ob diese Charakteristika auch für CsF-I₂ gelten und die 2:1-Phasen Intercalationsverbindungen sind, wo nur jede zweite Zwischenschicht mit Halogen gefüllt wird, bleibt so lange Spekulation, bis genaue Strukturen bekannt sind.

Eingegangen am 2. Juli 1990 [Z 4048]

CAS-Registry-Nummern:

CsF · Br₂, 130147-11-4; CsF · I₂, 130147-12-5; 2CsF · Br₂, 136147-13-6; 2CsF · I₂, 136147-14-7; CsF, 13400-13-0; Br₂, 7726-95-6; I₂, 7753-56-2.

- [1] B. A. O'Brien, D. D. DesMarteau, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1467.
 - [2] Y. Y. Cheng, Q. C. Mir, B. A. O'Brien, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 518.
 - [3] S. Y. Huang, *Ph. D. Thesis*, Clemson University, South Carolina, USA 1990.
 - [4] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 78 (1966) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 95; *ibid.* 82 (1970) 7 bzw. 9 (1970) 25.
 - [5] C. E. Weir, G. J. Piermarini, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* 68 (1964) 105.

**Der 3-(3-Pyridyl)allyloxycarbonyl(Paloc)-Rest –
eine stabile, unter neutralen Bedingungen
abspaltbare Aminoschutzgruppe für Peptidsynthesen
in organischen Medien und in Wasser****

Von Karsten von dem Bruch und Horst Kunz*

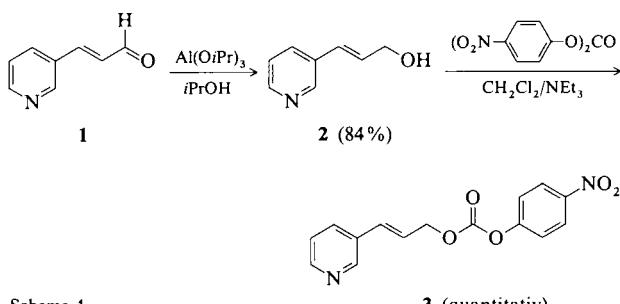
Peptid und Peptidomimetika finden als natürliche bzw. naturstoffanaloge Wirkstoffe, die selektiv eingesetzt und zu gleich biologisch abgebaut werden können, in jüngster Zeit steigendes Interesse^[1]. Das gilt auch für Glycopeptide, die Partialstrukturen natürlicher Glycoproteine verkörpern^[2]. Da diese Verbindungen zu Transpeptidierung oder Glycosidspaltung neigen, erfordert ihre Synthese Methoden, die gezielte, schonende Umsetzungen erlauben. Die enzymatische Peptidsynthese^[3] wäre für diese Zwecke sicher interessant. Eine weitere Voraussetzung für den erfolgreichen Aufbau solcher Peptidwirkstoffe sind Schutzgruppen, die stabil in der Handhabung sind und sich unter milden neutralen Bedingungen ablösen lassen.

[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. K. von dem Bruch
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. K.v.d.B. dankt für ein Doktoranden-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie.

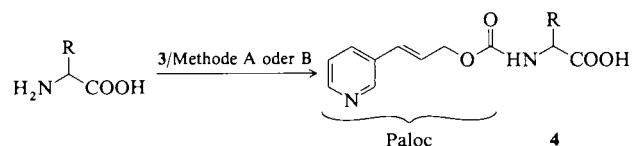
Wir beschreiben mit dem 3-(3-Pyridyl)allyloxycarbonyl-(Paloc)-Rest eine neue Aminoschutzgruppe, welche die Vorteile der Stabilität unter vielseitigen Synthesebedingungen, der Abspaltbarkeit im Neutralen und der Wasserlöslichkeit in sich vereinigt. Die Paloc-Gruppe ist so resistent gegen Trifluoressigsäure, daß *tert*-Buylester und -ether selektiv neben ihr gespalten werden können. Darüber hinaus ist sie unter den Bedingungen der Rhodium(I)-katalysierten Isomerisierung und Spaltung der Allylester stabil^[4]. Wie der Allylester^[5] und die Allyloxycarbonyl(Aloc)-Gruppe^[6] lässt sie sich dennoch unter neutralen Bedingungen durch Palladium(0)-katalysierte Allylübertragung auf schwach basische oder neutrale Nucleophile von der blockierten Aminofunktion ablösen.

Ein Reagens für die Einführung der Paloc-Gruppe erhält man nach Meerwein-Ponndorf-Reduktion von 3-(3-Pyridyl)propenal **1**^[7] zum 3-(3-Pyridyl)allylalkohol **2**, der mit Bis-(4-nitrophenyl)carbonat^[8] zum 3-(3-Pyridyl)allyl-(4-nitrophenyl)carbonat (Paloc-ONp) **3** reagiert (Schema 1).



Schema 1.

Setzt man die Aminosäuren in Wasser/Dioxan unter pH-stat-Bedingungen bei pH 10 (Methode A)^[19] oder die aus den jeweiligen Aminosäuren und äquivalenten Mengen Trimethylchlorsilan in Gegenwart von zwei Äquivalenten Ethyldiisopropylamin in Chloroform/Acetonitril gebildeten Aminosäure-trimethylsilylester (Methode B)^[10] mit 3 um, so erhält man die Paloc-Aminosäuren **4** in hohen Ausbeuten (siehe Schema 2 und Tabelle 1). Die Paloc-Derivate zeichnen sich durch ihre UV-Absorption sowie durch charakteristische IR- und NMR-Spektren aus^[11].



Schema 2. A: $\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$, pH-stat bei pH 10, 4N NaOH; B: 1) 1 Äquiv. $\text{Me}_3\text{SiCl}/2$ Äquiv. $i\text{Pr}_2\text{EtN}$ in $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ (1:1); 2) 3, Rückfluß.

Tabelle 1. Synthese von Paloc-Aminosäuren **4** nach Schema 2 [9, 10].

Verbin- dung	Aminosäure	Methode	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_D^{22}$ ($c = 2$, MeOH)
4a	Ala	A	82	115	-5.6
4b	Asp(OBzI)-OH	A	71	Öl	+2.4
4c	Asp(OH)-O <i>t</i> Bu	A	68	Öl	-13.0
4d	Gly	B	72	161	-
4e	Ile	A	89	Öl	+8.3
4f	Leu	A	77	108	-11.1
4g	Lys(Z)	B [a]	65	99–101	-1.8
4h	Phe	B	72	102–104	-8.0
4i	Thr	A	80	Öl	+5.2
4j	Val	A	83	101–103	+3.2

[a] Doppelte Lösungsmittelmenge.