

- [9] a) J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2426; b) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1989**, *111*, 8533; c) T. Kato, J. M. J. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1094.
 [10] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6213.
 [11] S. Buchholz, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.
 [12] G. Moessner, S. Valiyaveetil, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [13] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424.
 [14] R. Heinz, A. Stabel, J. P. Rabe, G. Wegner, F. C. De Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Süling, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2080.
 [15] J. P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A. A. Kalatchev, *J. Microsc. (Oxford)* **1988**, *152*, 573.

Poly(phenylensulfidphenylenamin) (PPSA) – die „Verbindung“ von Polyphenylensulfid mit Polyanilin

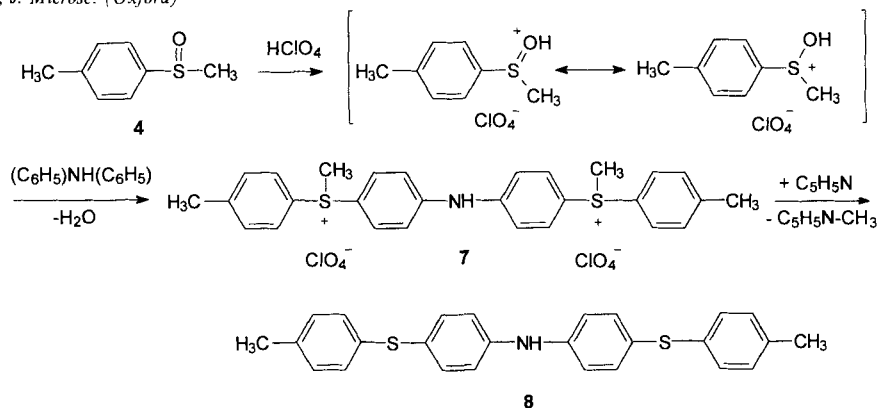
Lixiang Wang, Thomas Soczka-Guth, Edsko Havinga und Klaus Müllen*

Zwei herausragende Polymere mit aromatischen Bausteinen sind das Polyphenylensulfid (PPS) **2**^[1] und das Polyanilin (PAni, Pseudoleucoemeraldin-Form) **3**^[2]. Während PPS durch seine chemische Beständigkeit auffällt, steht beim PAni die Bildung elektrisch leitfähiger Filme im Vordergrund. Die weite Verbreitung beider Materialien ist neben den besonderen Eigenschaften auf ihre leichte Zugänglichkeit zurückzuführen: PPS läßt sich nach dem Philips-Prozeß aus 1,4-Dichlorbenzol und Natriumsulfid herstellen^[1], PAni durch anodische oder chemische Oxidation von Anilin^[2]. Wir kombinieren PAni und PPS durch die einfache Synthese des Poly(phenylensulfidphenylenamins) (PPSA) **1**, das unter elektronischen, mechanischen und optischen Aspekten vielversprechende Eigenschaften hat.

1 kann prinzipiell über die Bildung von Amino- oder Sulfidbrücken synthetisiert werden, wobei der letztere Weg erfahrungsgemäß Vorteile aufweist^[3]. Besonders attraktiv zum Aufbau von Diphenylsulfideinheiten erscheint jedoch die Kondensation von Methylsulfoxyarenen mit einem weiteren Aren unter intermediärer Bildung eines Sulfoniumkations^[4].

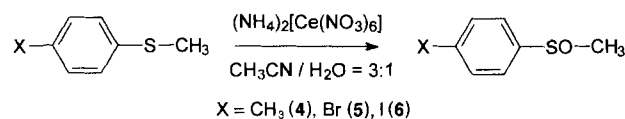
Die Tauglichkeit dieser Reaktion für die Kondensation mit Diphenylamineinheiten haben wir zunächst an der Synthese der

Modellverbindung 4,4'-Di(4-tolylsulfanyl)diphenylamin **8** überprüft (Schema 1). Das erforderliche Methyltolylsulfoxid **4** wird durch Ce^{IV}-Oxidation^[5] von 4-Methylthioanisol in hoher Reinheit und in Ausbeuten von 70–80 % hergestellt (Schema 2). Die säureinduzierte Kondensation von **4** mit Diphenylamin führt quantitativ zu dem Sulfoniumsalz **7**, das durch Kochen in Pyridin zu **8** demethyliert wird (95–98 % Ausbeute).



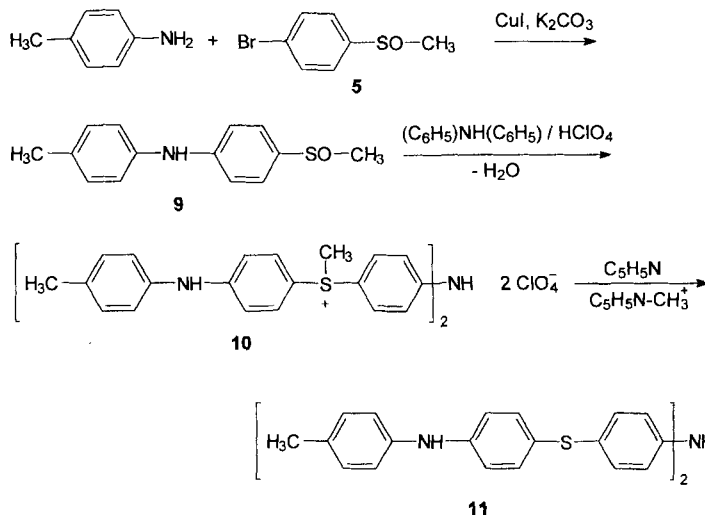
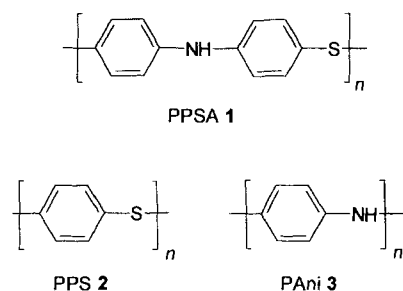
Schema 1. Synthese von **8** aus **4**.

Eine weitere Modellverbindung, 4,4'-Di(4'-methylthio)phenylamin-4-sulfanyl)diphenylamin **11**, ist analog zu **8** durch Umsetzung von 4-Methylsulfinyl-4'-methylthioanilin **9**^[6] mit



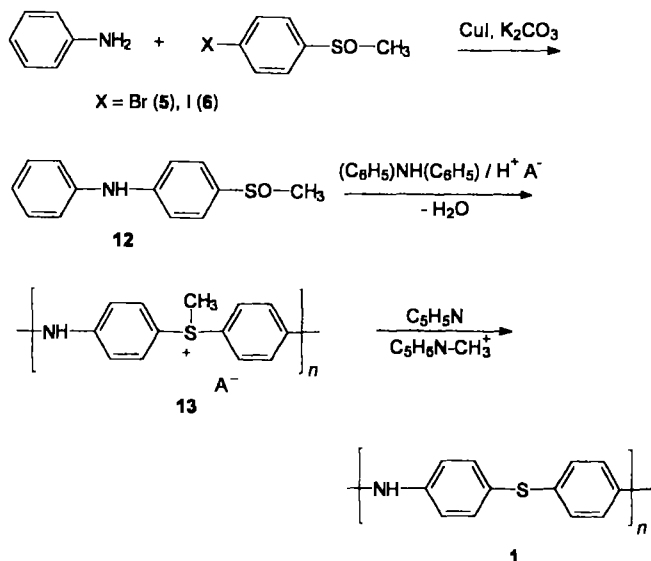
Schema 2. Synthese von **4**, **5** und **6**.

Diphenylamin über das Sulfoniumsalz **10** und dessen Demethylierung in 91 % Ausbeute zugänglich (Schema 3). Die Herstellung des zur Polymersynthese nötigen Monomers **12** kann durch Cu^I-katalysierte Reaktion von 4-Iod-methylsulfinylbenzol^[5, 7] oder von 4-Brom-methylsulfinylbenzol^[5] mit Anilin **10** analog zu **9**^[6] erfolgen (Schema 4).



Schema 3. Synthese von **11**.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. L. X. Wang, Dipl.-Chem. T. Soczka-Guth
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Postfach 31 48, D-55021 Mainz
 Telefax: Int. + 6131/379-100
 Dr. E. Havinga
 Philips Research Laboratories
 Prof. Hostlaan 4, NL-5600 AA Eindhoven (Niederlande)



Schema 4. Synthese von 1 aus den Vorstufen 12 und 13.

Das Vorläuferpolymer **13**^[8] entsteht beim Eintragen von **12** in eine starke Säure in einer Ausbeute von 94%. Das Polysulfoniumsalz **13** ist in Pyridin, DMF und *N*-Methylpyrrolidon (NMP) bei Raumtemperatur löslich. Aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial war eine Bestimmung der Molmassen mit der Ausschlusschromatographie nicht möglich.

Die bei der Demethylierung von **13** entstehende Titelverbindung **1**^[9] (98% Ausbeute) ist im Unterschied zu PPS und PANi strukturell definiert und gut löslich. Im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO, 75 MHz) werden lediglich die erwarteten vier Signale ($\delta = 118.0, 125.7, 132.6, 142.7$) gefunden (IR (KBr) $\tilde{\nu} = 820 \text{ cm}^{-1}$; UV (Quartz) $\lambda_{\text{max}} = 204, 333 \text{ nm}$; Fluoreszenzemissionsmaxima (Anregung 350 nm, THF) bei 390, 410 nm). Die Molmasse wurde durch Ausschlusschromatographie^[10] in THF zu $M_n = 109\,000$ und $M_w = 206\,000$ ^[11] bzw. durch membranometrische Messungen in DMF zu $M_n = 110\,000$ bestimmt^[11]. **1** ist der thermogravimetrischen Analyse zufolge bis 380 °C stabil.

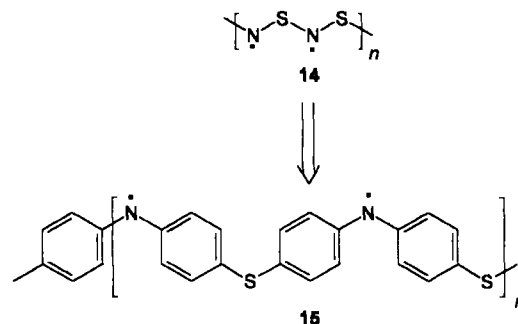
Überraschend ist die im Vergleich zu PPS und PANi ausgezeichnete Löslichkeit. Ursache dafür können die geringe Kristallinität von PPSA sowie die perfekte Struktur ohne Quervernetzung sein.

Aus der Lösung des Polymers lassen sich optisch klare, freistehende Filme herstellen. Das Elastizitätsmodul *E* des Polymerfilmes wurde zu 1.3 GPa bestimmt (PPS: *E* = 3.8 GPa). Besonders auffällig ist, daß Filme von **1** auf Metallen, besonders auf Gold, sehr gut haften.

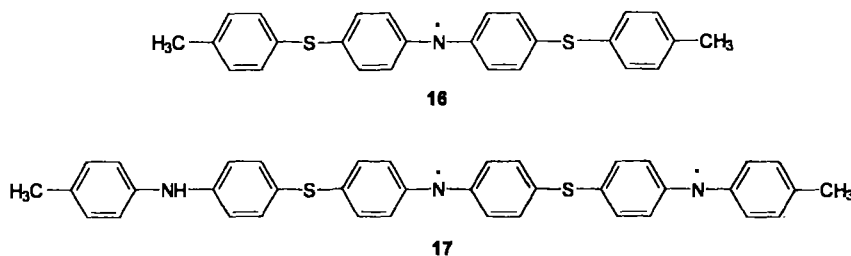
Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen **1** und Polyanilin sowie Polyphenylensulfid wirft die Frage nach den elektrochemischen Eigenschaften und der Dotierbarkeit des Polymers auf. Die cyclovoltammetrische Untersuchung weist **8** als substituiertes Diphenylamin aus, denn die Halbstufenpotentiale liegen im Bereich der für 4,4'-disubstituierte Diphenylamine gefundenen Werte^[12]. Die Halbstufenpotentiale von **1** ($E_{1/2} = 0.67 \text{ V}$, $E_{1/2} = 1.17 \text{ V}$) entsprechen denen von **8**; dabei ist die Zunahme des Stromes mit der Anzahl der gemessenen Cyclen auf die Zunahme der Ionenkonzentration im Polymerfilm während des Meßvorganges zurückzuführen^[13].

An freistehenden Filmen von **1** wurden erste Dotierungsversuche vorgenommen. Dabei weisen die mit SbCl₅ dotierten eine Leitfähigkeit von 0.2 Scm^{-1} und die mit FeCl₃ dotierten eine von 0.9 Scm^{-1} auf, und sie behalten selbst nach der Dotierung ihre Flexibilität bei^[14]. Die Leitfähigkeit der schwarzen Filme bleibt an trockener Luft über Wochen unverändert. Die im Vergleich zu PPS (bis 200 Scm^{-1})^[15] und zu PANi (bis ca. 100 Scm^{-1})^[16] geringe Leitfähigkeit könnte ebenfalls auf die geringe Kristallinität des PPSA zurückzuführen sein.

Ein zentraler Aspekt ist die strukturelle Ähnlichkeit des Dehydrierungsproduktes von **1**, des Polyaminylradikals **15** (Poly[thio(phenyl)aminyl]), zum metallisch leitfähigen Polysulfazen **14**^[17].



Wir haben das Aminylradikal **16** der Modellverbindung **8** durch UV-Bestrahlung einer Dibenzoylperoxid-haltigen Toluol-Lösung von **8** hergestellt und ESR-spektroskopisch charakterisiert. Durch den kleinen *g*-Wert von 2.00374 und die



für Aminylradikale typischen Kopplungskonstanten ($a_{\text{H}_0} = 0.338 \text{ mT}$, $a_{\text{Hm}} = 0.133 \text{ mT}$, $a_{\text{N}} = 0.802 \text{ mT}$) läßt sich das Vorliegen eines Nitroxyl-Radikals ausschließen^[18]. Das aus der Modellverbindung **11** durch Dehydrierung hergestellte Diradikal **17** konnte ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden ($g = 2.00374$). Die Nullfeldaufspaltung bei 135 K (Toluol, Glas) wurde zu 1.76 mT bestimmt. Der daraus nach Punktdipolabschätzung erhaltene Abstand von 1.17 nm stimmt gut mit dem berechneten Abstand^[19] der Aminylzentren von 1.02 nm überein.

Das neue Polymer PPSA weist eine perfekte Struktur und hohe Molekulargewichte auf. Es ist farblos, temperaturbeständig bis 380 °C, in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich, und es ist dotierbar. Weitergehende Untersuchungen zu den optischen und elektronischen Eigenschaften sowie Versuche zur Überführung von **1** in das Polyradikal **15** sind im Gang.

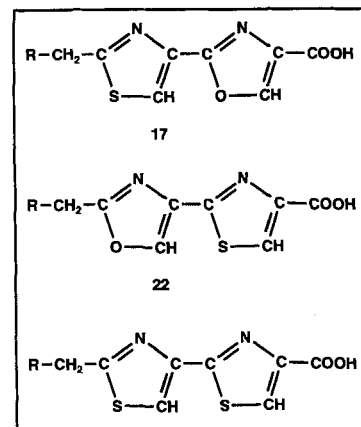
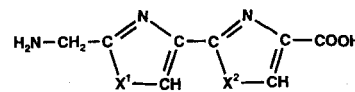
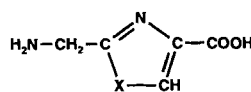
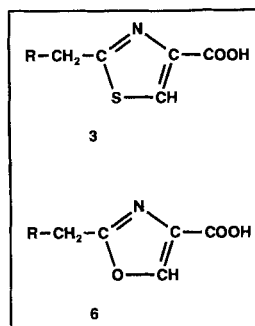
Eingegangen am 5. Februar 1996 [Z 8783]

Stichworte: Aminylradikale · Polyphenylamin · Polyphenylensulfid · Polysulfazen

- [1] L. Freund, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 815; W. Heitz, M. Peter (Bayer AG), DE-A 4311139 A1 941006, 1993; H. W. Hill in *High Performance Polymers: Their Origin and Development* (Hrsg.: R. B. Seymour, G. S. Kirschbaum), Elsevier, New York, **1986**, S. 135–148; J. T. Edmonds, H. W. Hill (Philips Petroleum Co.), US-A 3354129, 1967.
- [2] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein in *Conjugated Polymeric Materials* (Hrsg.: J. L. Brédas, R. R. Chance), Kluwer, Boston, **1990**, S. 53; F. Lux, *Polymer* **1994**, 14, 2915.
- [3] T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J. Shiobara, Y. Kato, M. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1385; J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1439; T. Fujisawa, M. Kakutani, *Polym. Lett.* **1970**, 8, 511.
- [4] E. Shouji, S. Nishimura, K. Yamamoto, E. Tsuchida, *Chem. Lett.* **1994**, 403; K. Yamamoto, E. Shouji, H. Nishide, E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5819; T. Fujisawa, M. Kakutani, N. Kobayashi, *Polym. Lett.* **1973**, 11, 725.
- [5] T. Ho, *Synthesis* **1973**, 2, 347.
- [6] 9: Toluidin, 4-Brom-methylsulfoxybenzol, Kaliumcarbonat, Kupfer(I)-iodid, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, 190 °C, 18 Stunden, Ausbeute 35–45%.
- [7] A. Gattermann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 393, 232.
- [8] 13: ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): 9.58 (s, 1 H, NH), 7.95 und 7.41 (d, 4 H, J(H,H) = 8.7 Hz), 3.70 (s, 3 H, S⁺-CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, [D₆]DMSO): 146.6, 131.8, 118.7, 117.4, 117.4, 24.0.
- [9] 1: ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): 8.41 (s, 1 H, NH), 7.03 und 7.21 (d, 4 H, J(H,H) = 9.2 Hz).
- [10] Säule: SDV-Gel-10-µm-Partikel (10³, 10⁵, 10⁶ Å), PS-Eichung, THF.
- [11] Abimed-MO-1, Membran-UF-C-10 (RC), DMF.
- [12] G. Cauquis, H. Delhomme, D. Serve, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 44, 4113.
- [13] R. Bilger, J. Heintze, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 2893.
- [14] Vierpunktmessung mit linearer Probengeometrie, Gleichstrom.
- [15] J. E. Frommer, R. L. Elsenbaum, R. R. Chance, *ACS Symp. Ser.* **1984**, 242, 447.
- [16] A. G. MacDiarmid in *Conjugated Polymers and Related Materials* (Hrsg.: W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Ranby), Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 73, zit. Lit.
- [17] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. D. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6358.
- [18] L. Grossi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1248; F. Neugebauer, S. Bamberger, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2363.
- [19] Geometrieoptimierung nach dem AM-1-Verfahren: J. I. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.

den aus Di- und Tripeptideinheiten des Vorläuferproteins (69 Aminosäuren), die aus Gly, Ser und Cys bestehen, durch Cyclisierung und Dehydrierung mit anschließender Abspaltung der Leadersequenz (26 Aminosäuren) gebildet. Eine große Vielfalt an Naturstoffen, die Oxazole, Thiazole und Thiazoline enthalten, wurde auch aus Meeres-^[4a–i] und Mikroorganismen^[4j–m] isoliert. Die bisher für Oxazol-^[5, 6] und/oder Thiazolderivate^[7] beschriebenen Synthesen umfassen nur wenige Beispiele von Aminoalkyl- oder Aminoaryloxazolcarbonsäuren^[6a, g, i].

Substituierte fünfgliedrige Heterocyklen sind Pharmakophore vieler natürlich vorkommender und synthetischer, biologisch aktiver Verbindungen. Besonders die im Microcin B 17 enthaltenen Heterocyklen mit Amino- und Carboxygruppen (Schema 1)



Schema 1. R = Boc–NH.

sind nützliche Bausteine für Peptidmimetika, die die Flexibilität des Peptidrückgrats einschränken. Im Rahmen der Totalsynthese von Microcin B 17^[13] entwickelten wir effiziente Verfahren zur Herstellung der von Oxazol, Thiazol, Bisthiazol, Oxazolyl-thiazol und Thiazolyl-oxazol abgeleiteten Aminosäuren, die als Di- und Tripeptidmimetika betrachtet werden können. Darüber hinaus entwickelten wir eine neuartige Methode zur oxidativen Umwandlung intermediärer Oxazoline in entsprechende Oxazole mit dem Reagens 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)/CCl₄/Acetonitril/Pyridin. Es stellte sich heraus, daß dieses dem bekannten Reagens CuBr₂/DBU/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) überlegen ist.

Synthese natürlich vorkommender, konformativ eingeschränkter Oxazol- und Thiazol-haltiger Di- und Tripeptidmimetika**

Georgi Videnov, Dietmar Kaiser, Christoph Kemper und Günther Jung*

Peptidbausteine, die die Beweglichkeit des Peptidrückgrats einschränken, werden in der Natur unter anderem durch die folgenden Modifikationen synthetisiert: N- und α-Alkylierungen^[1], Bildung von α,β-Didehydroaminosäuren und Thioetherbrücken^[2] sowie von aromatischen fünfgliedrigen Heterocyklen^[3]. Die ungewöhnlichen Aminosäuren der meisten Peptidantibiotika werden durch Multienzym-Komplexe eingeführt^[1]. Es werden jedoch immer mehr posttranslationale Modifikationen an ribosomal synthetisierten Vorläuferpeptiden gefunden^[2]. Das wegen seiner DNA-Gyrase-Inhibitoreigenschaften faszinierende Peptidantibiotikum Microcin B 17 mit 43 Aminosäuren enthält vier Oxazol- und vier Thiazolringe^[3b]. Diese wer-

[*] Prof. Dr. G. Jung, Dr. G. Videnov, Dipl.-Chem. D. Kaiser, Dipl.-Chem. C. Kemper
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-6925
E-mail: guenther.jung@uni-tuebingen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Ju 103/9-1 und 436 BUL-113/68/0).