

Tabelle 1. Gegenüberstellung von experimentell bestimmten und mit Gl. (a) berechneten β -Effekten [ppm] von Methylgruppen auf $\delta(^{13}\text{C})$.

Fall [a]	P_π	$\Delta\delta_\beta$ (exp.) [b]	$\Delta\delta_\beta$ (ber.)	Abweichung
1	0.145	9.6	9.86	-0.26
2	0.174	9.7	9.33	0.37
3	0.194	8.7	8.95	-0.25
4	0.496	3.1	3.35	-0.25
5	0.501	4.04	3.26	0.78
6	0.530	2.3	2.71	-0.41
7	0.538	1.54	2.57	-1.03
8	0.642	0.50	0.64	-0.14
9	0.642	0.62	0.64	-0.02
10	0.653	1.18	0.43	0.75
11	0.653	0.96	0.43	0.53
12	0.664	0.77	0.23	0.54
13	0.664	0.36	0.23	0.13
14	0.664	-0.43	0.23	-0.66
15	0.667	0.64	0.17	0.47
16	0.668	0.15	0.14	0.01
17	0.671	0.34	0.09	0.25
18	0.671	-0.75	0.09	-0.84
19	0.671	-0.85	0.09	-0.94
20	0.679	-0.53	-0.06	-0.47
21	0.683	-0.20	-0.12	-0.08
22	0.701	0.70	-0.47	1.17
23	0.701	-0.50	-0.47	-0.03
24	0.782	-1.0	-1.97	0.97
25	0.784	-1.92	-2.00	0.08
26	0.784	-1.86	-2.00	0.14
27	0.806	-1.6	-2.41	0.81
28	0.850	-4.03	-3.22	-0.81
29	0.947	-3.6	-5.03	1.43
30	0.947	-5.2	-5.04	-0.16
31	0.947	-5.7	-5.04	-0.66
32	1.000	-7.4	-6.02	-1.38

[a] Im folgenden sind hinter der Fall-Nr. die betreffende Methylverbindung und das zur Methylgruppe β -ständige C-Atom angegeben. 1: Methylcyclopropan (C-2); 2: Propan (C-1); 3: 3-Methylcyclopropan (C-1); 4: 2-Methylanthalen (C-3); 5: *N*-Methylpyrrol (C-2); 6: 2-Methylnaphthalin (C-3); 7: 3-Methylpyrrol (C-4); 8: 4-Methylpyridinium-Ion (C-3); 9: 3-Methylpyridinium-Ion (C-4); 10: 7-Methylcumarin (C-6); 11: 6-Methylcumarin (C-7); 12: 4-Methylpyridin (C-3); 13: 3-Methylpyridin (C-4); 14: 3-Methylpyrazol (C-4); 15: Toluol (C-2); 16: 7-Methylcumarin (C-8); 17: 3-Methylpyridin (C-2); 18: 2-Methylpyridin (C-3); 19: 4-Methylpyrimidin (C-5); 20: 2-Methylpyrazin (C-3); 21: 6-Methylcumarin (C-5); 22: 2-Methylpyridinium-Ion (C-3); 23: 3-Methylpyridinium-Ion (C-2); 24: 2-Methylnaphthalin (C-1); 25: 2-Methylpyrrol (C-3); 26: 3-Methylpyrrol (C-2); 27: 2-Methylanthalen (C-1); 28: 2-Methylfuran (C-3); 29: Crotonaldehyd (C-2); 30: Crotonsäure (C-2); 31: Methacrylsäure (C-3); 32: Propen (C-1).

[b] Bei eigenen Meßergebnissen sind zwei Stellen nach dem Komma angegeben; übrige Werte siehe [6].

ben. Zur eindeutigen Klärung mußten sehr spezielle Doppelresonanz-Experimente durchgeführt werden. Anwendung von Gl. (a) hätte -3.21 ppm für $\Delta\delta_2$ vorhergesagt ($P_\pi^{2,3}$ in Furan: 0.85), also leicht zwischen den beiden Möglichkeiten entschieden.

Beim Auftreten störender sterischer Effekte, z. B. in *ortho*-substituierten Methylaromaten, ist Gl. (a) keine gute Näherung mehr; die dann auftretenden Diskrepanzen bedürfen weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 10. Februar 1976,
ergänzt am 3. März 1976 [Z 409]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 594-11-6 / (2): 74-98-6 / (3): 18631-90-8 / (4): 613-12-7 /
(5): 96-54-8 / (6): 91-57-6 / (7): 616-43-3 / (8): 16950-21-3 /
(9): 17203-41-7 / (10): 2445-83-2 / (11): 92-48-8 /
(12): 108-89-4 / (13): 108-99-6 / (14): 1453-58-3 / (15): 108-88-3 /
(18): 109-06-8 / (19): 3438-46-8 / (20): 109-08-0 / (22): 16969-46-4 /
(25): 636-41-9 / (28): 534-22-5 / (29): 4170-30-3 / (30): 3724-65-0 /
(31): 79-41-4 / (32): 115-07-1.

[1] ^{13}C -NMR-Spektroskopie an polycyclischen Aromaten, 9. Mitteilung.
- 8. Mitteilung: L. Ernst, Org. Magn. Reson. 8 (1976), im Druck.

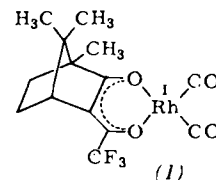
- [2] L. Ernst, J. Magn. Reson. 21, 241 (1976).
[3] P. A. Dobosh, QCPE-Programm No. 141, Indiana University, Bloomington, Ind. (USA).
[4] Es ist natürlich sinnvoller, die Bindungsordnungen von (1) zu verwenden, da dann nur eine MO-Rechnung zur Behandlung sämtlicher isomerer Methyl-Derivate erforderlich ist.
[5] M. Karplus u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. 38, 2803 (1963); dort Gl. 10 und 13.
[6] J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972; N. K. Wilson u. J. B. Stothers, J. Magn. Reson. 15, 31 (1974); M. L. Caspar, J. B. Stothers u. N. K. Wilson, Can. J. Chem. 53, 1958 (1975); H. Günther u. H. Seel, Org. Magn. Reson. 8 (1976), im Druck.
[7] J. Runsink, J. de Wit u. W. D. Weringa, Tetrahedron Lett. 1974, 55.

Trennung der deuterierten Ethylene $\text{C}_2\text{H}_4-n\text{D}_n$ durch Komplexierungschromatographie an einem Rhodium(I)-Komplex^[**]

Von Volker Schurig^[*]

Trennungen deuterierter oder mit ^{13}C und ^3H doppelt markierter Alkene sind gaschromatographisch an AgNO_3 /Ethylen glykol durchgeführt worden^[1]. Bei Unterschieden von nur einer Masseneinheit ist die Trennung jedoch trotz extremer Bedingungen (75 m lange gepackte Säulen, Rezyklisierung^[1]) nur zum Teil gelungen. Überdies weisen AgNO_3 -Phasen eine nur begrenzte Lebensdauer auf.

Wir haben an den von uns beschriebenen, für Alkene hochselektiven Rhodium(I)- β -diketonat-Phasen, z. B. Dicarboxyl-rhodium(I)-3-trifluoracetylcampherat (1)^[2] in Squalan, einen



wesentlich größeren sekundären Isotopeneffekt für $[\text{D}_4]$ - und $[\text{D}_6]$ -Ethylen als an Silber(I) beobachtet^[3], wodurch deren quantitative Trennung bereits mit einer 2 m langen gepackten Säule möglich ist. Im Gegensatz zu AgNO_3 eignet sich (1) außerdem zur Belegung von Hochauflösungskapillarsäulen mit hoher Trennleistung und Stabilität^[4].

Es ist uns nunmehr gelungen, alle deuterierten Ethylene $\text{C}_2\text{H}_4-n\text{D}_n$ unter einfachen experimentellen Bedingungen durch Komplexierungschromatographie an Rhodium(I) in 75 min bei 22°C zu trennen (Abb. 1). Die für mehrere Temperaturen ermittelten, logarithmisch additiven Trennfaktoren $\alpha = t_{\text{D}}/t_{\text{H}}$ [α (22°C) = $(1.055)^n$, α (42°C) = $(1.050)^n$ und α (63°C) = $(1.042)^n$, n = Zahl der Deuteriumatome] sowie die thermodynamischen Parameter der π -Komplexierung von $[\text{D}_4]$ -/ $[\text{D}_6]$ -Ethylen mit (1) [$K_{\text{D}}/K_{\text{H}}$ = 1.28 (22°C), 1.24 (42°C) und 1.21 (63°C), $(\Delta H_{\text{D}} - \Delta H_{\text{H}}) = -0.24 \pm 0.01$ kcal/mol und $(\Delta S_{\text{D}} - \Delta S_{\text{H}}) = -0.34 \pm 0.04$ cal $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] sind die bisher höchsten für „inverse“ ($K_{\text{D}} > K_{\text{H}}$) sekundäre Isotopeneffekte beobachteten Werte.

[*] Priv.-Doz. Dr. V. Schurig
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde teilweise am Department of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel) durchgeführt und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

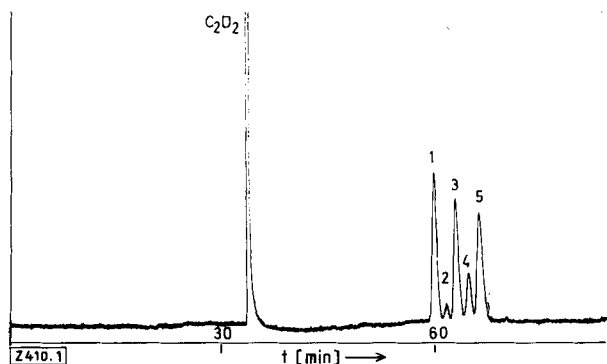


Abb. 1. Komplexierungsgaschromatogramm der deuterierten Ethylene $C_2H_{4-n}D_n$ an (1) bei 22°C. 1: C_2H_4 , 2: C_2H_3D , 3: $C_2H_2D_2$ (alle Isomere), 4: C_2HD_3 , 5: C_2D_4 .

Ähnliche selektive Trennungen sind für deuterierte Propene oder isomere Butene zu erwarten. Für tritiierte Alkene ist mit einer Verdopplung der Trennfaktoren zu rechnen.

Arbeitsvorschrift:

Eine 200 m × 0.5 mm Stahlkapillarsäule (gereinigt mit HNO_3) wird mit 4 mg (1)^[2] in 250 mg Squalan, verdünnt mit 5 ml CH_2Cl_2 , bei 1.75 atm N_2 (reinst) durchspült und danach bei 22°C und 3 atm N_2 im Gaschromatographen (Carlo-Erba, Fractovap 2101) für 150 h konditioniert ($n = 160.000$, Isooctan). Um „peak-tailing“ zu vermeiden, wird bei höchster Empfindlichkeit (output × 2) gearbeitet, 1 µl Gasgemisch, Split 1:100, Säulendurchfluß 1.2 ml N_2 /min, FID (100°C, extern beheizt). Die Phase ist unter Sauerstoffausschluß über Monate unverändert aktiv.

Eingegangen am 24. Februar 1976 [Z 410]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 36654-16-7.

[1] J. G. Atkinson, A. A. Russell u. R. S. Stuart, Can. J. Chem. 45, 1963 (1967); zit. Lit.

[2] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972).

[3] V. Schurig u. E. Gil-Av, Chem. Commun. 1971, 650; E. Gil-Av u. V. Schurig, Anal. Chem. 43, 2030 (1971).

[4] V. Schurig, R. C. Chang, A. Zlatkis, E. Gil-Av u. F. Mikeš, Chromatographia 6, 223 (1973).

Synthese von (Poly-)Peptiden mit Phosphorigsäurediester-triazoliden^[**]

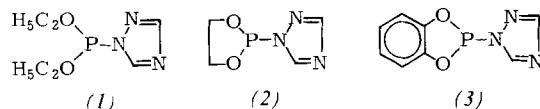
Von Hans R. Kricheldorf, Martin Fehrle und Jürgen Kaschig^[*]

Durch Umsetzung von 1-(Trimethylsilyl)-1,2,4-triazol^[1] mit den Phosphorigsäure-chloriden Diethylphosphorchloridit, 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan und 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol entstehen die Phosphorigsäurediester-triazolide (1), (2) bzw. (3). Sie reagieren rasch mit Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren und Aminen, sind leicht isolierbar und unter Feuchtigkeitsausschluß lagerbeständig.

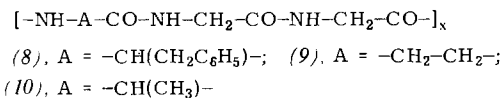
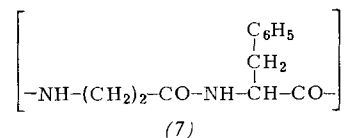
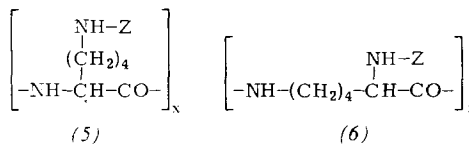
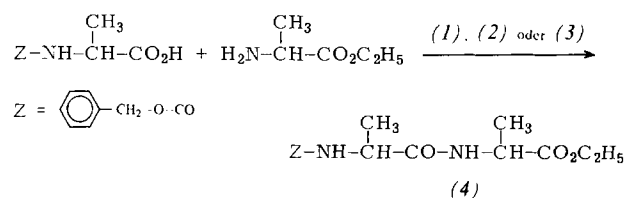
N-geschützte Aminosäuren und Aminosäurealkylester lassen sich mit (1), (2) oder (3) zu Peptiden, z. B. (4), kondensieren, wobei die Ausbeuten 70–80 % betragen. Bei Versuchen

[*] Dr. H. R. Kricheldorf, Dipl.-Chem. M. Fehrle und Dipl.-Chem. J. Kaschig
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, 7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Bayer AG und der Degussa unterstützt.



zur Veresterung von Z-Alanin mit 4-Nitrobenzylalkohol oder von Z-β-Alanin mit Glykolsäure-tert-butylester konnten keine kristallinen Produkte isoliert werden. Im Unterschied zu vielen anderen Kondensationsmitteln reagieren die Triazolide (1)–(3) in polaren Lösungsmitteln auch glatt mit freien Aminosäuren oder Oligopeptiden und bewirken die Bildung von Polypeptiden und Polyamiden. So entstand aus N^ε-Z-Lysin das Polypeptid (5), das wie die übrigen hier angeführten Polymere durch Elementaranalyse sowie IR- und ¹H-NMR-Spektrum (220 MHz in CF_3CO_2H) charakterisiert wurde. Außerdem wurde (5) mit einem Polymer verglichen, das durch amin-katalysierte Polymerisation von N^ε-Z-Lysin-N^α-carbonsäureanhydriden erhalten worden war. Beide Polymere hatten vergleichbare Drehwerte, was beweist, daß bei der Polykondensation mit (1)–(3) unterhalb 80°C keine nennenswerte Racemisierung eintritt.



Mit (1) hergestelltes N^ε-Z-Isopolylisin (6) sowie Poly-[β-Ala-Phe] (7) wurden ebenfalls durch Vergleich mit Polypeptiden identifiziert, die durch Polykondensation von N^ε-Z-Lysin bzw. β-Ala-Phe-pentachlorphenylester-trifluoracetaten erhalten worden waren. Mit (1)–(3) ließen sich auch die Sequenzpolypeptide (8), (9) und (10) aus Phe-Gly-Gly, β-Ala-Gly-Gly bzw. Gly-Gly-DL-Ala herstellen.

Die Rohprodukte der Polykondensation mit (1)–(3) müssen von anhaftenden Phosphorsäure-Derivaten befreit werden. Dies geschieht bei wasserunlöslichen Polymeren [(5)–(9)] durch Auskochen mit 5proz. Ammoniaklösung und Methanol, beim wasserlöslichen Polypeptid (10) durch Kochen mit Ammoniak und Dialyse. (3), das sich bei Polykondensationen als besonders reaktionsfähig erwies, ergibt die stärksten und hartnäckigsten Verunreinigungen, so daß (2) und vor allem (1) vorzuziehen sind. Wie Vergleichsversuche zur Synthese von (6) zeigten, treten bei reaktionsträgeren Kondensationsmitteln wie Triphenylphosphit oder Diphenylphosphit die gleichen Reinigungsprobleme auf.