

Abb. 1. Komplexierungsgaschromatogramm der deuterierten Ethylenes $C_2H_{4-n}D_n$ 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 tritierte Alkene ist mit einer Verdopplung der Trennfaktoren zu rechnen.

Arbeitsvorschrift:

Eine 200 m \times 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 $\times 2$) gearbeitet, 1 μ l 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.

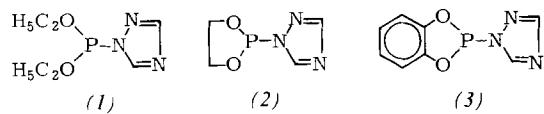
- [1] J. G. Atkinson, A. A. Russell u. R. S. Stuart, Can. J. Chem. 45, 1963 (1967); zit. Lit.
- [2] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972).
- [3] V. Schurig u. E. Gil-Av, Chem. Commun. 1971, 650; E. Gil-Av u. V. Schurig, Anal. Chem. 43, 2030 (1971).
- [4] V. Schurig, R. C. Chang, A. Zlatkis, E. Gil-Av u. F. Mikeš, Chromatographia 6, 223 (1973).

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

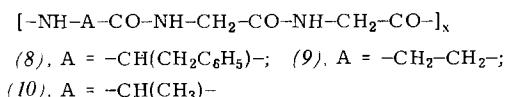
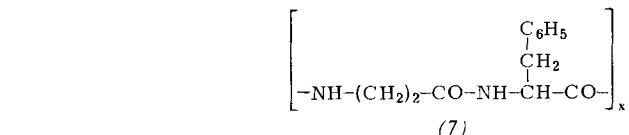
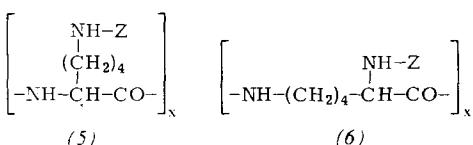
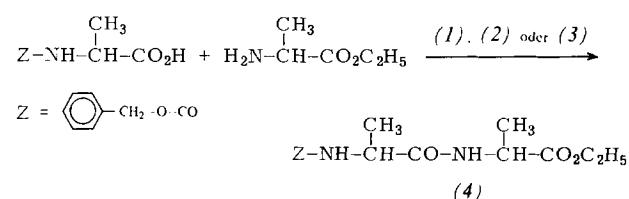
Von Hans R. Kricheldorf, Martin Fehrle und Jürgen Kaschig^[*]

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-triazolidine (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



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 Triazolidine (1)–(3) in polaren Lösungsmitteln auch glatt mit freien Aminosäuren oder Oligopeptiden und bewirken die Bildung von Polypeptiden und Polyamiden. So entstand aus *N*^c-*Z*-Lysin das Polypeptid (5), das wie die übrigen hier angeführten Polymere durch Elementaranalyse sowie IR- und ¹H-NMR-Spektrum (220 MHz in CF_3-CO_2H) charakterisiert wurde. Außerdem wurde (5) mit einem Polymer verglichen, das durch amin-katalysierte Polymerisation von *N*^c-*Z*-Lysin-*N*^a-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*^a-*Z*-Isopolylysine (6) sowie Poly-[β -Ala-Phe] (7) wurden ebenfalls durch Vergleich mit Polypeptiden identifiziert, die durch Polykondensation von *N*^c-*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.

[*] 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.

