

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^[**]

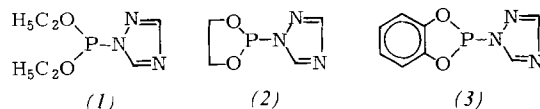
Von Hans R. Kricheldorf, Martin Fehrle und Jürgen Kaschig^[*]

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.

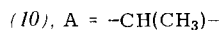
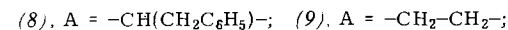
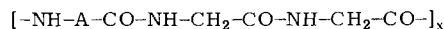
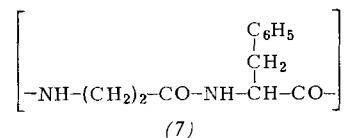
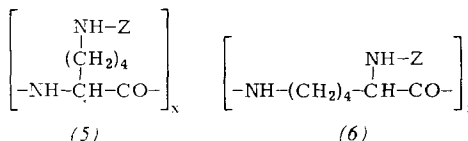
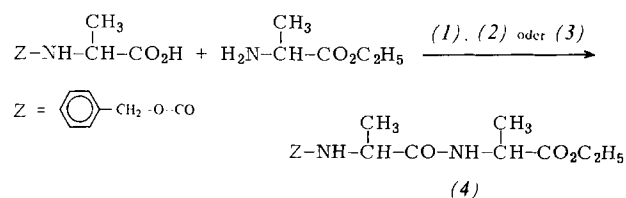
N-geschützte Aminosäuren und Aminosäurealkylester lassen sich mit (1), (2) oder (3) zu Peptiden, z. B. (4), kondensieren, wobei die Ausbeuten 70–80 % betragen. Bei Versuchen

[*] 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.

Phosphorigsäurediester-triazolide (1)–(3)

1.0 mol 1-(Trimethylsilyl)-1,2,4-triazol und 1.0 mol des (1)–(3) entsprechenden Phosphorigsäurediester-chlorids werden in 150 ml trockenem Benzol gemischt und 10 min zum Sieden erhitzt. Dann wird die Hauptmenge an Trimethylchlorosilan und Benzol über einen mit Glaswolle gefüllten Claisenaufsatz langsam abdestilliert und der Rest leichtflüchtiger Produkte im Vakuum entfernt. (1) und (2) werden durch Destillation isoliert; das ölige rohe (3) wird mit der fünffachen Menge warmem Petrolether geschüttelt und dann auf 0°C abgekühlt, wobei es fast vollständig kristallisiert. – 1-(Diethoxyphosphino)-1,2,4-triazol (1), Ausb. 91 %, $K_p = 75\text{--}77^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4710$; 1-(1,3,2-Dioxaphospholan-2-yl)-1,2,4-triazol (2), Ausb. 81 %, $K_p = 74\text{--}76^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.5263$; 1-(1,3,2-Benzodioxaphosphol-2-yl)-1,2,4-triazol (3), Ausb. 91 %, $F_p = 55\text{--}57^\circ\text{C}$. – (3) konnte wegen der Hydrolyseempfindlichkeit nicht zur Elementaranalyse eingewogen werden. Bei (2) trat einige Minuten nach Öffnen der noch warmen Destillationsapparatur spontane Entzündung des Rückstandes ein.

N-Benzoyloxycarbonyl-alanylalanin-ethylester (4)

0.1 mol Z-L-Ala werden mit 0.1 mol (1) in 50 ml trockenem Dimethylformamid 30 min gerührt. Nach Zusatz von 0.1 mol L-Alanin-ethylester-hydrochlorid werden 0.1 mol N-Methylmorpholin zugetropft. Nach etwa 12 h verrührt man das Reaktionsgemisch mit 250 ml Wasser, einigen Tropfen Salzsäure und 300 ml Ethylacetat; die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Das Produkt (4) wird mit Tetra-chlorkohlenstoff und Petrolether unter Kühlung zur Kristallisation gebracht; Ausb. 76% [mit (2): Ausb. 79%; mit (3): Ausb. 73%], $F_p = 113\text{--}115^\circ\text{C}$ ($116^\circ\text{C}^{[2]}$).

Poly-[β -Ala-L-Phe] (7)

0.05 mol feingepulvertes β -Ala-L-Phe wird mit 0.05 mol (1) in 50 ml trockenem Dimethylformamid unter Rühren auf 80°C erwärmt, wobei ein Teil des Dipeptids in Lösung geht; nach 30 min beginnt das Polymer (7) auszufallen. Nach 4 Tagen bei 80°C rührt man das Reaktionsgemisch in 300 ml 1 N HCl; das ausgefallene Polypeptid (7) wird 4 h mit 5proz. Ammoniaklösung und 1 h mit Methanol gekocht; Ausb. 55 %. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{—COOH}$): $\delta = 2.64, 3.11, 3.53, 4.82, 7.18, 7.30, 7.77, 8.00\text{ ppm}$ (2:2:2:1:2:3:1:1).

Eingegangen am 25. Februar 1976 [Z 411]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58673-12-4 / (2): 58673-13-5 / (3): 58673-14-6 / (4): 5673-69-8 / [β -Ala-L-Phe]-Einheit im Polymer (7): 32146-14-8 / (7): 31986-99-9 / 1-(Trimethylsilyl)-1,2,4-triazol: 18293-54-4 / Diethylphosphorchlorid: 589-57-1 / 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan: 822-39-9 / 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol: 1641-40-3 / Z-L-Ala: 1142-20-7 / β -Ala-L-Phe: 17136-28-6.

- [1] L. Birkofer u. A. Ritter, *Angew. Chem.* 77, 414 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 417 (1965).
[2] F. Marchiori, R. Rocchi u. E. Scoffone, *Gazz. Chim. Ital.* 93, 834 (1963).

Fluorsulfinylimidoschwefeloxiddifluorid^[**]

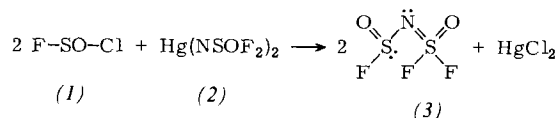
Von Hans-Joachim Krannich und Wolfgang Sundermeyer^[*]

Sulfinylpseudohalogenide neigen zur Disproportionierung in die entsprechenden Sulfenyl- und Sulfonylverbindungen,

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer und Dipl.-Chem. H.-J. Krannich
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt danken wir für seine Hilfe bei der Interpretation des NMR-Spektrums.

welche häufig ihrerseits instabil sind^[1,2]. Hingegen scheinen Halogensulfinylpseudohalogenide gegen eine analoge Zersetzung beständig zu sein^[3]. Aus der bisher unbekannten Reihe der Halogensulfinylimidoschwefeloxiddifluoride, $\text{X—SO}(\text{N—SOF}_2)$, konnten wir nun als ersten Vertreter die Fluorverbindung (3), $\text{X} = \text{F}$, durch Umsetzung von Sulfinylchloridfluorid (1)^[4] mit Quecksilber-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) (2)^[5] erhalten.



Am Hochvakuum kondensiert man 12 g (1) auf 6.5 g (2), rührt die Suspension ca. 1 h bei Raumtemperatur, kondensiert die flüchtigen Anteile nochmals auf die gleiche Menge (2) um und läßt erneut 1 h reagieren. Aus den schließlich abgezogenen flüchtigen Komponenten sind durch Destillation 8.5 g (3) (Ausbeute 78 %) als wasserhelle, bei 64°C siedende Flüssigkeit isolierbar.

Neben der Elementaranalyse beweist das Massenspektrum (70 eV) die Existenz von (3): $m/e = 167$ Molekül-Ion (rel. Int. 36.7 %), 148 OS—NSOF_2 (9.8), 100 NSOF_2 (1.7), 86 SOF_2 (5), 70 SF_2 ? (3.3), 67 SOF (100), 65 NSF (1.9), 62 NSO (5.3), 51 SF (3.1), 48 SO (10.5), 46 NS (9.1), 32 S (2.5) und 30? (6.6). – Im IR-Spektrum findet man Banden bei 1425 (sst, νSO , NSOF_2), 1271 (m, νSO), 1182 (sst, νNS), 872 (sst, νSF), 735 (s), 698 (s), 655 (s), 490 (m) und 450 cm^{-1} (m).

Ungewöhnlich ist das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von (3). Statt des erwarteten Dubletts und Triplets zeigt es ein Quartett bei -57.98 ppm (SOF) und ein Oktett bei -52.48 ppm (ABX -Typ), d. h. die Fluoratome der NSOF_2 -Gruppe sind diastereotop und koppeln untereinander sowie mit dem Fluoratom am asymmetrisch substituierten Schwefelatom der Sulfinylgruppe: $\delta_X = -57.98$, $\delta_A = -52.54$, $\delta_B = -52.43\text{ ppm}$; $J_{AB} = 193.6$, $J_{AX} = 8.3$, $J_{BX} = 8.3\text{ Hz}$ ($\text{F}_X\text{—SO—NSOF}_A\text{F}_B$).

Eingegangen am 24. Februar 1976 [Z 428]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14177-25-4 / (2): 31618-64-1 / (3): 58816-64-1.

- [1] P. W. Schenk u. H. Bloching, *Chem. Ber.* 92, 2333 (1959).
[2] W. Lidy, Dissertation, Universität Heidelberg 1974.
[3] H.-J. Krannich u. W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 88, 88 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 110 (1976).
[4] H. S. Booth u. F. C. Mericola, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 640 (1940).
[5] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 82, 931 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 905 (1970).

Makrocyclische Peptide in anionischen Polymerisaten von Aminosäure-N-carbonsäureanhydriden^[**]

Von Manfred Rothe und Dieter Mühlhausen^[*]

Professor Werner Kern zum 70. Geburtstag gewidmet

Aminosäure-N-carbonsäureanhydride (NCA) (1) können anionisch mit tertiären Basen oder anorganischen Halogeni-

[*] Prof. Dr. M. Rothe und Dr. D. Mühlhausen
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz
Neue Adresse: Lehrstuhl Organische Chemie II der Universität
Oberer Eselsberg, 7900 Ulm

[**] Cyclische Peptide, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF unterstützt. – 21. Mitteilung: M. Rothe u. W. Kreiß, *Angew. Chem.* 85, 1103 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 1012 (1973).