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 Trimethylchlorsilan 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 %, Kp = 75–77°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.4710$; 1-(1,3,2-Dioxaphospholan-2-yl)-1,2,4-triazol *(2)*, Ausb. 81%, Kp = 74–76°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.5263$; 1-(1,3,2-Benzodioxaphosphol-2-yl)-1,2,4-triazol *(3)*, Ausb. 91 %, Fp = 55–57°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-Benzyloxycarbonyl-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 Tetrachlorkohlenstoff und Petrolether unter Kühlung zur Kristallisation gebracht; Ausb. 76% [mit *(2)*: Ausb. 79%; mit *(3)*: Ausb. 73%], Fp = 113–115°C (116°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}H-NMR (CF_3—COOH): δ = 2.64, 3.11, 3.53, 4.82, 7.18, 7.30, 7.77, 8.00 ppm (2:2:2:1:2:3:1:1).

Eingegangen am 25. Februar 1976 [Z 411]

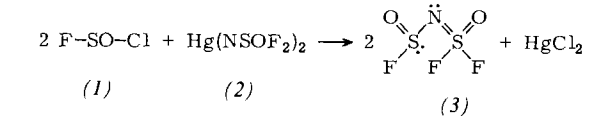
CAS-Registry-Nummern:
(1): 58673-12-4 / *(2)*: 58673-13-5 / *(3)*: 58673-14-6 / *(4)*: 5673-69-8 / [β-Ala-L-Phe]-Einheit im Polymer *(7)*: 32146-14-8 / *(7)*: 31986-99-9 / 1-(Trimethylsilyl)-1,2,4-triazol: 18293-54-4 / Diethylphosphorchloridit: 589-57-1 / 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan: 822-39-9 / 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol: 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, 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, X—SO(N-SOF_2), konnten wir nun als ersten Vertreter die Fluorverbindung *(3)*, X = F, durch Umsetzung von Sulfinylchloridfluorid *(1)*[4] mit Quecksilber-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) *(2)*[5] erhalten.



(1) *(2)* *(3)*

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}F-NMR-Spektrum von *(3)*. Statt des erwarteten Dubletts und Tripletts 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: $\delta_X = -57.98$, $\delta_A = -52.54$, $\delta_B = -52.43$ ppm; $J_{AB} = 193.6$, $J_{AX} = 8.3$, $J_{BX} = 8.3$ Hz (F_X—SO—$NSOF_AF_B$).

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).

[*] 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.

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

Von *Manfred Rothe* und *Dietger 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).