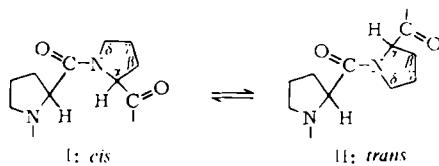


relativ zu den Peptidcarbonylgruppen. Die Isomere können daher anhand der chemischen Verschiebungen ihrer  $C_{\alpha}$ -H-Resonanzen unterschieden werden:  $\tau_1 = 5.48$  ppm,  $\tau_{11} = 5.19$  ppm in  $CD_3COOD$ .



Um zu untersuchen, ob die Helixbildung bereits bei kurzen Prolinketten eintritt und welchen Einfluß die Kettenlänge auf die Stabilisierung der helikalen Strukturen hat, synthetisierten wir molekulareinheitliche, unsubstituierte Oligomere des L-Prolins<sup>[1]</sup>,

$H-(Pro)_n-OH$  mit  $n = 2$  bis 40.

Wir fanden, daß die Tendenz zur Bildung von all-trans- und all-cis-Peptiden von der Kettenlänge der Oligomere und vom Lösungsmittel abhängt. Starke Wechselwirkungen des Lösungsmittels (Wasser, Carbonsäuren) mit den Peptidcarbonylgruppen, z. B. in Form von Wasserstoffbrücken<sup>[2]</sup>, stabilisieren die trans-Helix, schwache Wechselwirkungen (unsubstituierte aliphatische Alkohole) begünstigen die cis-Helix. Die unterschiedlich starke Bindung der Lösungsmittel an die Peptidcarbonylgruppen konnte anhand kleiner Differenzen in den  $\tau$ -Werten der  $C_{\alpha}$ -H-Resonanzen nachgewiesen werden ( $CF_3COOD$ : 5.10 ppm;  $CD_3COOD$ : 5.19 ppm;  $D_2O$ : 5.24 ppm;  $CF_3CD_2OD$ : 5.26 ppm;  $CD_3OD$ : 5.31 ppm). In  $CD_3COOD$  und  $CF_3COOD$  haben alle Oligopeptide trans-Konfiguration. In den übrigen Lösungsmitteln fanden wir eine deutliche Abhängigkeit der Konfiguration von der Kettenlänge, wobei Di- und Triprolin ein von den höheren Oligoprolinen abweichendes Verhalten zeigen: In  $D_2O$  liegen Di- und Triprolin im cis-trans-Gleichgewicht vor; ab  $n = 4$  werden nur noch trans-Peptidbindungen gebildet. In  $CD_3OD$  ist Diprolin vollständig, Triprolin weitgehend cis-konfiguriert. Der Anteil an cis-Peptidbindungen ( $\tau = 5.50$  ppm) durchläuft bei  $n = 4$  ein Minimum und wächst mit steigender Kettenlänge stark an; die all-cis-Konfiguration wird bei  $n > 10$  erreicht. Das gegenläufige Verhalten beobachteten wir in  $CF_3CD_2OD$ : Diprolin liegt hier ebenfalls vollständig cis-konfiguriert vor; bei den Oligomeren mit  $n = 3$  bis 10 treten cis- und trans-Peptidbindungen auf, doch nimmt hier der trans-Anteil mit steigender Kettenlänge zu. Ab  $n = 12$  fanden wir ausschließlich trans-Peptidbindungen. Bei C- und N-geschützten Oligoprolinen werden dagegen – abgesehen von den ungeordneten ersten vier Gliedern – nur all-trans-Peptidbindungen gefunden<sup>[4]</sup>.

Die Fähigkeit von Di- und Triprolin, cis-Peptidbindungen zu bilden, entspricht der großen Bildungstendenz des Cyclotriprolyls und vor allem des Cyclodiprolyls<sup>[3]</sup>.

Während in den  $^1H$ -NMR-Spektren des Polyprolins und der Oligomere mit  $n > 15$  im Bereich der  $C_{\alpha}$ -Protonen nur das Signal des cis- oder trans-Isomers auftritt, enthalten die Spektren der niedrigeren Oligomere zusätzliche Resonanzen, die von den N- und C-terminalen Prolinresten verursacht werden. Die  $\tau$ -Werte des C-terminalen Prolinrestes hängen von der Lage des Dissoziationsgleichgewichtes der Carboxylgruppe und damit vom Lösungsmittel ab ( $CF_3COOD$ : 5.1 ppm;  $CD_3COOD$ : 5.4 ppm;  $D_2O$ ,  $CF_3CD_2OD$ ,  $CD_3OD$ : 5.7 ppm).

Eingegangen am 23. September 1976 [Z 563]

CAS-Registry-Nummern:

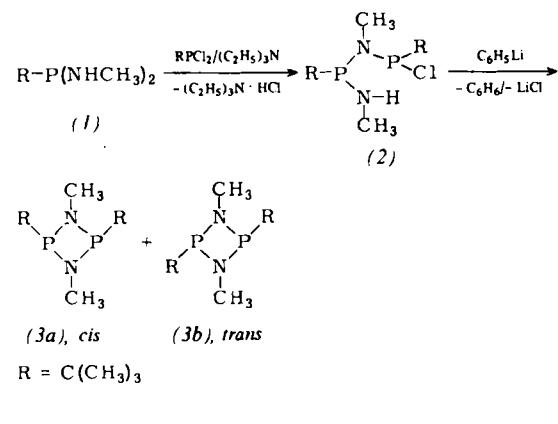
Prolin-Polymer: 25191-13-3 / Prolin-Einheit im Polymer: 25213-33-6.

- [1] M. Rothe u. R. Theysohn, Tetrahedron Lett. 1970, 4063; M. Rothe u. J. Mazánek, ibid. 1972, 3795.
- [2] V. Ganser, J. Engel, D. Winklmair u. G. Krause, Biopolymers 9, 329 (1970).
- [3] M. Rothe, W. Schindler, R. Pudill, M. Kostrzewa, R. Theysohn u. R. Steinberger, Proceedings of the 11th European Peptide Symposium, North Holland, Amsterdam 1971, S. 388.
- [4] C. M. Deber, F. A. Bocay, J. P. Carter u. E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc. 92, 6191 (1970); H. Okabayashi u. T. Isemura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 359 (1970).

## Synthese und Isolierung von cis- und trans-1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin

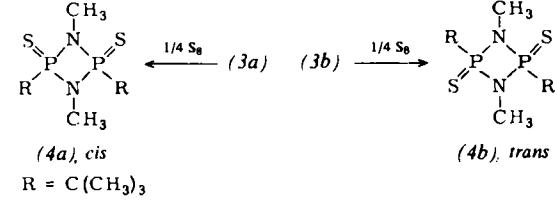
Von Otto J. Scherer und Günther Schnabl<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu den durch Kristallstrukturanalysen<sup>[1]</sup> charakterisierten cis- und trans-1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-2,4-dithionen und den in Lösung teilweise als cis-trans-Isomerengemische nachweisbaren 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-4-onen oder -4-thionen<sup>[2]</sup> liegen alle bislang synthetisierten und NMR-spektroskopisch untersuchten 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidine in nur einer Isomerenform vor<sup>[3]</sup>. Mit der Isolierung von (2)<sup>[4]</sup> konnte jetzt erstmals die Existenz der bei einigen 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-Synthesen postulierten Zwischenstufen<sup>[3b, 5]</sup> nachgewiesen und ein Darstellungsverfahren für cis- und trans-1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidine [(3a) bzw. (3b)] gefunden werden.



(3b), dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> bewiesen wurde, weist eine ungewöhnliche Tieffeldverschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum auf (Tabelle 1).

Die Verbindungen (3a) und (3b) werden von elementarem Schwefel in Pentan bei Eiskühlung in einer stereospezifischen



Reaktion zu den 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-2,4-dithionen (4a) bzw. (4b) oxidiert, die sich wiederum deutlich in ihren Schmelzpunkten unterscheiden.

Mehrständiges Erwärmen von (3a) oder (3b) auf ca. 140°C führt zu keiner NMR-spektroskopisch nachweisbaren Umwandlung in das andere Isomer.

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. G. Schnabl  
Fachbereich Chemie der Universität  
Pfaffenwegstraße 95, D-6750 Kaiserslautern

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (3) und (4) [a].  $^1\text{H}$ -NMR in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Fp [°C]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] [a, c]		$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm] [a, b]		$J_{\text{PH}}$ [Hz]	
	P <sup>III</sup>	P <sup>V</sup>		NCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PNCH	PCCH
(3a)	-4 bis -2	-201.7		28.0 [d]	-2.55 (t)	-0.94 [e]	12.3
(3b)	110 bis 111	-281.7		24.3 [d]	-2.25 (t)	-1.15 [e]	9.0
(4a)	144 bis 145		-120.1	22.2 [d]	-2.51 (t)	-1.08 [e]	14.5
(4b)	ab 205 Subl.		-105.9	9.5 [d]	-2.39 (t)	-1.19 [e]	19.6 [f]

[a] Verschiebung gegen 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern oder TMS intern als Standard;  $\delta^{31}\text{P}$  und  $\delta^1\text{H}$  haben negatives Vorzeichen bei Tiefeldverschiebung. [b] In  $\text{C}_6\text{H}_6$ . [c] In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . [d] Berechnet und abgelesen aus dem  $[\text{AX}_3]_2$ -Spinsystem des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums. Bei (3a) und (3b) konnte  $^2J_{\text{PP}}$  nur berechnet werden, so daß eine größere Fehlerbreite resultiert. [e]  $[\text{AX}_3]_2$ -Spinsystem. [f]  $\text{N} = J_{\text{PCCH}} + J_{\text{PNPCCH}}$ .

### Arbeitsvorschrift

Synthese von (3a) und (3b): Zu 13.0 g (48.0 mmol) (2)<sup>[6]</sup> in 250 ml Pentan tropft man unter Rühren bei Eiskühlung eine Lösung von 52.8 mmol Phenyllithium in 44 ml Ether, läßt auf Raumtemperatur erwärmen, röhrt 3 h weiter, filtriert über eine G3-Fritte, engt im Vakuum ein und destilliert fraktionierend. Dabei sublimiert (3b) an den Kühlfinger, während (3a) in die Vorlage tropft. Ausbeuten 3.7 g (3b) (33 %) und 2.7 g (3a) (24 %). Die Reinigung erfolgt bei (3b) durch Resublimation (Ölpumpenvakuum), bei (3a) durch Redestillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne.  $K_p = 32-34\text{ }^\circ\text{C}/0.1$  Torr (3a), Subl.-Temp. = 55-70 °C (Badtemperatur)/0.1 Torr (3b).

Eingegangen am 24. September 1976 [Z 564]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 60746-25-0 (3a): 60746-26-1 (3b): 60746-27-2  
(4a): 60746-28-3 (4b): 60746-29-4;  $^{31}\text{P}$ : 7723-14-0.

- [1] R. A. Shaw et al., *Phosphorus* 1, 153 (1971).
- [2] a) O. J. Scherer u. G. Schnabl, *Chem. Ber.* 109, 2996 (1976); b) G. Bulloch u. R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1113.
- [3] Beispiele: a) O. J. Scherer u. P. Klusmann, *Angew. Chem. 81*, 743 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 752 (1969); b) G. Bulloch u. R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2010; c) K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 259; sowie [2].
- [4] (2), das wie alle anderen Verbindungen durch eine C,H,N-Elementaranalyse, das  $^1\text{H}$ -NMR- und Massen-Spektrum und durch eine Molekülmasse-Bestimmung [(2), (3a), (3b) und (4a) kryoskopisch in Benzol, (4b) osmotrisch in Methylenechlorid] charakterisiert wurde, bildet farblose Kristalle ( $F_p = 68$  bis 70 °C), die im  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) das Vorliegen eines Rotameren-Gemisches (Rotamer A, ca. 80 %,  $^2J_{\text{PP}} = 265$  Hz; B, ca. 20 %,  $^2J_{\text{PP}} = 190$  Hz) erkennen lassen.
- [5] R. Keat et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1414.
- [6] Dargestellt aus (1) [7] und  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$  in Pentan bei Raumtemperatur mit Triethylamin als HCl-Acceptor.
- [7] O. J. Scherer u. P. Klusmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 370, 171 (1969).
- [8] Dr. S. Pohl, Bielefeld, persönliche Mitteilung.

### Kristallstruktur von $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$ [\*\*]

Von Hans Pritzkow und Konrad Seppelt<sup>[†]</sup>

Schwefel und Selen bilden die monomeren Verbindungen  $\text{SOF}_4$  und  $\text{SeOF}_4$ <sup>[1a]</sup>. Dagegen sind vom Tellur nur polymeres  $(\text{TeOF}_4)_n$  und Oligomere des Typs  $\text{F}_5\text{Te}-(\text{OTeF}_4)_n-\text{OTeF}_5$  beschrieben worden<sup>[1b]</sup>. Über die Strukturen dieser Verbindungen ist wenig bekannt. Bisher wurde ohne Beweis angenommen, daß sie über den Sauerstoff verknüpfte Oktaeder  $\text{O}-\text{TeF}_4-\text{O}$  enthalten, und es ist unklar, ob die beiden Sauerstoff-Atome in *cis*- oder *trans*-Stellung stehen.

Polymeres  $(\text{TeOF}_4)_n$  entsteht bei der Pyrolyse von  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ <sup>[1b]</sup> oder bei der Fluorierung von  $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3$ <sup>[2]</sup>.



[†] Dr. H. Pritzkow, Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Aus dem mit der zuletzt genannten Reaktion erhaltenen Polymerengemisch konnten wir eine Komponente der Zusammensetzung  $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$  gewinnen. Es handelt sich um einen kristallinen, sublimierbaren, bei 76 °C schmelzenden Festkörper, der durch seine Schwingungs-, Massen- und NMR-Spektren charakterisiert wurde<sup>[2]</sup>. Von diesem Oxidfluorid des Tellurs gelang jetzt eine Kristallstrukturanalyse.

$\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$  kristallisiert tetragonal, Raumgruppe  $14_1/a$  mit den Zellparametern  $a = 8.816(2)$ ,  $c = 20.341(6)$  Å und  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenzfouriersynthesen gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate bis zu  $R = 0.049$  verfeinert (1178 unabhängige Reflexe mit  $I > \sigma$ , alle Atome anisotrop).

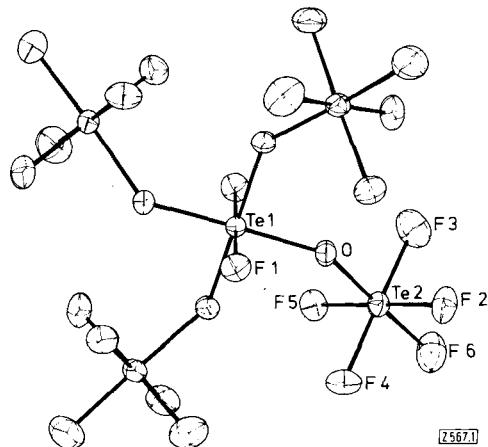


Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$ .

Die Verbindung ist aus isolierten  $\text{TeF}_2(\text{OTeF}_5)_4$ -Oktaedern aufgebaut (Abb. 1). Vier äußere Oktaeder sind über ihre Ecken mit einem zentralen Oktaeder verknüpft. Obwohl es für ein Molekül der Formel  $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$  bei Beschränkung auf eine oktaedrische Umgebung am Tellur und bei Beachtung des Verbots von Sauerstoff-Doppelbindungen zwölf Isomere gibt, tritt die untersuchte Substanz nur in der höchstsymmetrischen Anordnung auf. Dieser Befund steht mit dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$  im Einklang.

Da keine kurzen intermolekularen Abstände auftreten, wird die Geometrie des Moleküls nur durch innermolekulare Kräfte bestimmt. Auffallend ist, daß die Tellur-Fluor-Bindungen im zentralen Oktaeder etwas länger (1.849 Å) sind als die anderen (1.798 bis 1.819 Å). Die großen Te—O—Te-Winkel (139.4°) könnten auf eine Abstoßung zwischen den Telluratomen zurückgeführt werden<sup>[3]</sup>. In den verwandten Verbindungen  $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$  und  $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$  sind die entsprechenden Winkel 125° bzw. 170°<sup>[4]</sup>. Bei diesen großen Unterschieden ist anzunehmen, daß Doppelbindungsanteile zur Streckung der Winkel führen. Dann wäre zu folgern, daß die d-Orbitalbeteiligung beim Tellur größer ist als beim Selen, während sich beim Uran sogar f-Orbitale an der Bindung beteiligen.

Eingegangen am 28. September 1976 [Z 567]