

Abb. 1. HPLC-Chromatogramm der HRP-katalysierten Umsetzung von (±)-1b mit Guajacol. Oben: Racemische Vergleichsproben von Alkohol (±)-2b und Hydroperoxid (±)-1b. Unten: Reaktionsprodukte nach Racematspaltung von (±)-1b. Die polarimetrische Detektion mit ChiraLyser (a) ist über den UV-Signalen (b) (220 nm) angeordnet. Säule: Daicel-Chiralcel OD, 250 x 4 mm, Eluent: n-Hexan/Isopropylalkohol 90:10; Fluß: 0.6 mL min⁻¹.

d.h. es wurde ausreichend Guajacol zum vollständigen Umsatz des Hydroperoxids 1 eingesetzt. Auch unter diesen Bedingungen sind Alkohol und Hydroperoxid nahezu optisch rein (> 95% ee) erhalten worden. Eine solche Oxidans-Selektivität seitens HRP, in der ausschließlich das (+)-(R)-Enantiomer reduziert wird, ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden^[1].

Für die synthetische Nutzung dieser neuartigen HRP-katalysierten enantioselektiven Reduktion von chiralen Hydroperoxiden zu den entsprechenden Alkoholen wurde diese enzymatische Reaktion auch in semipräparativem Maßstab durchgeführt. Wie die mit 50fachen Mengen an Hydroperoxid (±)-1 und Guajacol erhaltenen Ergebnisse zeigen (Tabelle 1, Einträge Nr. 2, 4 und 6), dient die HRP-katalysierte kinetische Racematspaltung tatsächlich der präparativen Herstellung von enantiomerenreinen Hydroperoxiden und deren Alkoholen. Nach üblicher Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung können Hydroperoxide (80–98%, bezogen auf 50% Umsatz) und die entsprechenden Alkohole (72–88%, bezogen auf 50% Umsatz) nahezu optisch rein in guten isolierten Ausbeuten gewonnen werden.

Die Meerrettichperoxidase ist also selektiv gegenüber (R)-Hydroperoxiden, so daß eine kinetische Racematspaltung von chiralen Hydroperoxiden durch die Reduktion zum Alkohol möglich ist. Diese Enzym-katalysierte Reduktion kann im präparativen Maßstab durchgeführt werden und liefert bequem optisch reine Alkohole und Hydroperoxide. Bisher war es auf nichtenzymatischem Weg umständlich, enantiomerenreine Hydroperoxide zu synthetisieren^[8].

Arbeitsvorschrift:

Für die präparativen Umsetzungen wurden 1.50 mmol Hydroperoxid (±)-1 und 1.50 mmol Guajacol in 10 mL 0.1 M Phosphatpuffer (pH 6) gelöst und danach HRP ($0.25-1.25 \times 10^{-4}$ mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur (20 °C) 2 h stehengelassen und anschließend mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer (20 °C/17 Torr) eingeengt. Hydroperoxid (S)-1 und Alkohol (R)-2 wurden säulenchromatographisch (Kieselgel 0.032–0.062 mesh) mit einem Petrolether/Ether-Gemisch (4:1) getrennt.

Eingegangen am 7. September 1993 [Z 6346]

- [1] a) H. L. Holland, *Organic Synthesis with Oxidative Enzymes*, VCH, New York, 1992; b) S. M. Roberts, K. Wiggins, G. Casly, *Preparative Biotransformations: Whole Cell and Isolated Enzymes in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1992.
- [2] J. H. Dawson, *Science* **1988**, *240*, 433–439.
- [3] a) S. Colonna, N. Gaggero, A. Manfredi, L. Casella, M. Gullotti, G. Carrea, P. Pasta, *Biochemistry* **1990**, *29*, 10465–10468; b) S. Colonna, N. Gaggero, L. Casella, G. Carrea, P. Pasta, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 95–106; c) H. Fu, H. Kondo, Y. Ichikawa, G. C. Loo, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7265–7270.
- [4] E. J. Allain, L. P. Hager, Li Deng, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4415–4416.
- [5] a) S. Colonna, N. Gaggero, G. Carrea, P. Pasta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 357–358; b) R. Z. Harris, S. L. Newmyer, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 1637–1645.
- [6] A. Kunath, E. Höft, H.-J. Hamann, J. Wagner, *J. Chromatogr.* **1991**, *588*, 352–355.
- [7] a) A. G. Davies, R. V. Foster, A. M. White, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1541–1547; b) W. Adam, A. Griesbeck, *Synthesis* **1986**, 1050–1051.
- [8] a) P. Dussault, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6276–6277; b) P. Dussault, I. Q. Lee, S. Kreifels, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4087–4089.
- [9] J. Pütter, R. Becker, *Methods Enzym. Anal. 3rd Ed. 1983–1986*, **1983**, *3*, 286–293.

Die erste Struktur eines lithiierten Cyanamids; Synthese von $(\text{PhNCNLi} \cdot \text{HMPA})_n$ durch Extrusion von N_2 und S aus 5-Phenylamino-1,2,3,4-thiatriazol mit Li-Reagentien und HMPA **

Von David R. Armstrong, F. Adele Banbury,
Ian Cragg-Hine, Matthew G. Davidson, Francis S. Mair,
Ehmke Pohl, Paul R. Raithby und Ronald Snaith*

Wir beschrieben kürzlich die Reaktion von festem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit in Toluol gelöstem Aminothiatriazol AH ($\text{R} = \text{Naphthyl}$) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)^[1], bei der nicht der erwartete Aquakomplex $(\text{A}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{HMPA})^{[2]}$, sondern das Thioxotetraazol-derivat $(\text{B}_2\text{Ba} \cdot 3\text{HMPA})$, das Produkt einer Umlagerung, in



AH

BH

60% Ausbeute entstand. Diese Umlagerung ist schon länger bekannt^[3] wie auch die Tatsache, daß Verbindungen des Typs AH mit wässriger NaOH im Überschuß auf zwei unter-

[*] Dr. R. Snaith, F. A. Banbury, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, Dr. F. S. Mair, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)
Dr. D. R. Armstrong
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde, GB-Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
E. Pohl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammstraße 4, D-37077 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (F. A. B., I. C.-H., M. G. D.), von Associated Octel (I. C.-H., M. G. D., F. S. M.) sowie dem Queens' College (F. S. M.) und dem St. John's College, Cambridge, (M. G. D.) gefördert. Wir danken Professor G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, für die Aufnahme der Kristallstruktur.

schiedlichen Wegen abreagieren: Auf Weg 1 werden die Heterocyclen AH zum Azid und RNCS abgebaut, wobei RNCS anschließend zu den entsprechenden Aminen RNH_2 hydrolysiert wird. Auf Weg 2 isomerisieren die Thiatriazole AH zu den Thioxotetrazolyl-Anionen **B**⁻. Weg 1 wird durch einen Überschuß an OH^- -Ionen und an Wasser begünstigt. Wir konnten kürzlich zeigen, daß die Gegenwart von HMPA als Ligand und der Einsatz von stöchiometrischen Mengen an festem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und AH die Hydrolyse von Weg 1 hemmt und Weg 2 aktiv begünstigt: Die Umlagerung vergrößert nämlich den Abstand zwischen dem Rest R (Naphthyl) und der $(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{S})^-$ -Einheit, die das große $\text{Ba}(\text{HMPA})_3^{2+}$ -Komplexfragment chelatisiert.

Wir berichten hier von einem dritten, wesentlich interessanteren Reaktionsweg der Deprotonierung von Aminothiatriazolen AH, bei dem durch Extrusion von N_2 und S bei Raumtemperatur Metallkomplexe des Anions von $R-N(H)-C\equiv N$ entstehen. Auf diese Weise bildet sich aus AH (R = Phenyl) Komplex 1, dessen Festkörperstruktur – die erste eines lithiierten Cyanamids – ermittelt werden konnte.

(PhNCNLi · HMPA)_n 1

Die Deprotonierung von 5-(Phenylamino)-1,2,3,4-thia-triazol AH (R = Ph) wurde mit einer Reihe von Lithium-Basen durchgeführt. Dazu wurden im allgemeinen äquimolare Mengen von AH und HMPA in Toluol bei -78°C gelöst und anschließend mit einem Äquivalent der jeweiligen Base versetzt (festes LiOH, MeOLi, LiNH₂, *i*Pr₂NLi oder *n*BuLi gelöst in Hexan; Einzelheiten siehe Experimentalles). Beim Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur lösen sich die Feststoffe, in der Regel unter Gasentwicklung. Durch Abkühlen der resultierenden Lösung erhält man Kristalle von **1** (Ausbeute 20–60%), außer bei der Umsetzung mit festem LiOH als Base, bei der man zunächst Kristalle von **(B)Li · H₂O · HMPA**, d. h. solche mit dem Anion der Umlagerungsreaktion als Liganden, isoliert. Behandelt man diese mit zusätzlichem LiOH/HMPA oder mit *n*BuLi/HMPA, so erhält man wiederum **1**. Interessanterweise ergibt die Reaktion von BH mit *n*BuLi/HMPA nicht **1**, sondern **(B)Li · HMPA**. Einen schnellen Hinweis für das Vorliegen eines Extrusionsprodukts vom Typ $[(\text{RNCH})_x \cdot \text{M}^{x+} \cdot y \text{ Ligand}]$ liefert die intensive $v(\text{N} \cdots \text{C} \equiv \text{N})^-$ -IR-Streckschwingungsbande, die für **1** bei 2147 cm^{-1} liegt. Die Produkte der Reaktionen von AH (R = Naphthyl) mit HMPA und allen oben erwähnten Lithium-Basen zeigen ähnliche Absorptionsen. Setzt man jedoch HMPA und AH (R = Ph) in Toluol mit dem höchst reaktiven System Ba/BaNH₂ (erhalten durch Eindampfen einer Lösung von metallischem Barium in flüssigem Ammoniak) um, wird ein Produkt, das keine derartige Bande aufweist, gebildet. Hier entsteht das Produkt der Umlagerung **(B)₂Ba · 3HMPA** (R = Ph), das eng verwandt ist mit dem in einer ähnlichen Reaktion, jedoch unter Einsatz von deutlich weniger reaktivem Ba(OH)₂, erhaltenen Produkt (R = Naphthyl)¹¹. Die Bildung von Extrusionsprodukten scheint also vom Metallatom der Basen (Wechsel von Ba zu Li), nicht aber von den Resten R (Wechsel von R = Naphthyl zu R = Ph in AH) oder der allgemeinen Reaktivität des Metallierungsreagens abhängig zu sein.

Die Festkörperstruktur von 1 wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse bestimmt^[4]. Das wichtigste Strukturmerkmal ist ein $(\text{LiNCN})_2$ -Ring [Abstände: Li-N1 2.061(4), Li-N2 1.984(4) Å] (Abb. 1). Die Abstände in der nahezu linearen N1-C7-N2-Einheit des Anions [N1-C7 1.303(3), C7-N2 1.157(3) Å] weisen darauf hin, daß diese am besten als $[\text{Ph}-\text{N}=\text{C}\equiv\text{N}]^-$ -Baustein zu beschreiben ist. Der Achtring selbst ist leicht sesselförmig verzerrt [Ringinnenwinkel:

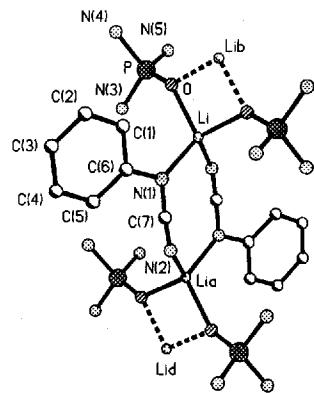


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall mit einem zentralen $(\text{LiNCN})_2$ -Ring und benachbarten $(\text{LiO})_2$ -Ringen.

106.4(2) an Li, 111.3(2) an N1, 175.7(2) an C7 und 142.8(2)^o an N2; Li und Lia liegen 0.311 Å ober- bzw. unterhalb der Ebene N1-C7-N2]. Zwei HMPA-Moleküle [Li-O 1.958(4), Li_b-O 1.973(4) Å] verbrücken zwei Li-Zentren von benachbarten (LiNCN)₂-Ringen. Insgesamt gesehen liegt also ein polymerer Strang vor, der aus alternierenden, senkrecht zueinander angeordneten achtgliedrigen (LiNCN)₂- und viergliedrigen (LiO)₂-Ringen besteht (Abb. 2).

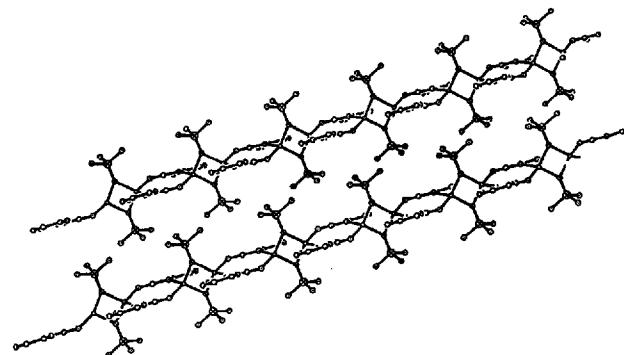
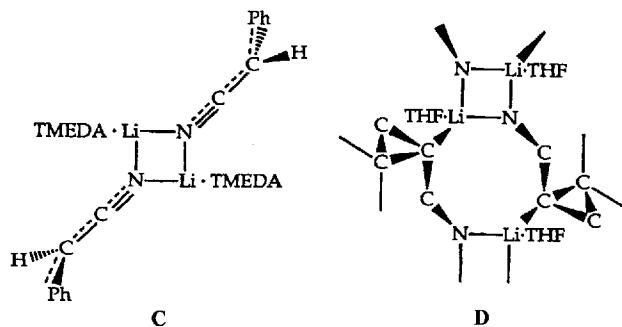


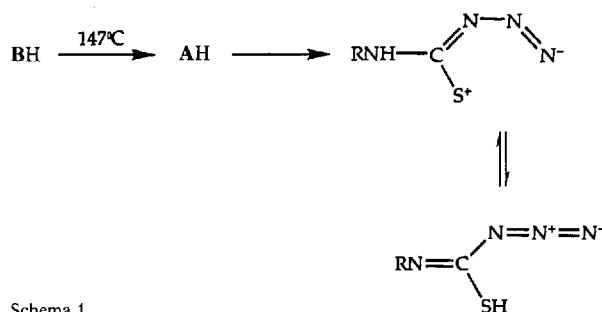
Abb. 2. Zwei polymere Stränge von **1** mit alternierenden senkrecht zueinander angeordneten acht- und viergliedrigen Ringen.

Die Struktur von **1** ist die erste, die von Lithiumcyanamiden bestimmt werden konnte und als solche einzigartig; gleichwohl gibt es für bestimmte Strukturmerkmale Analogien. Beispielsweise sind achtgliedrige Ringe des Typs $(\text{LiXYZ})_2$ für Dimere gut bekannt, beispielsweise im Lithiumthiobenzoat $[\text{PhC}(=\text{O})\text{SLi} \cdot \text{TMEDA}]_2$ mit $(\text{LiOCS})_2$ -Ring^[5] und in Lithiosulfonen $[\text{PhSO}_2\text{CH}(\text{R})\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$, ($\text{R} = \text{H}^{[6]}$, $\text{R} = \text{Ph}^{[7,8]}$) mit $(\text{LiOSO})_2$ -Ringen. Während jedoch in all diesen Strukturen ein spitzer Winkel am Atom Y gefunden wird, ist die NCN^- -Einheit in **1** nahezu linear. Man könnte erwarten, daß lithiierte Nitrile, die den Cyanamiden recht ähnlich sind, achtgliedrige $(\text{LiCCN})_2$ -Ringe als Strukturelemente enthalten. Für unkomplexiertes $(\text{LiCH}_2\text{CN})_2$ wird dies von MNDO-Rechnungen vorausgesagt^[9]. Nach der Komplexierung ist allerdings eine Ketimin-Struktur $(\text{H}_2\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{NLi} \cdot \text{OH}_2)_2$ mit einem viergliedrigen $(\text{NLi})_2$ -Ring begünstigt; dieser Vierring liegt tatsächlich in $[\text{PhC}(\text{H})\cdots\text{C}\cdots\text{NLi} \cdot \text{TMEDA}]_2$ **C**, dem ersten strukturell charakterisierten Lithionitril, vor^[8, 10]. Ein Beispiel für eine achtgliedrige $(\text{LiCCN})_2$ -Einheit bietet die Struktur von 1-Cyan-2,2-dimethylcyclopropyllithium-Komplexes **D**^[8, 11]. Das anionische α -C-Atom der Cyclopropyleinheit ist derart an das Li-Zentrum koordiniert, daß ein achtgliedriger $(\text{LiCCN})_2$ -Ring entsteht, dessen N-Atome die Li-Atome von benachbarten Achtringen verbrücken, so daß alternierende



acht- und viergliedrige Ringe mit gemeinsamer Li-N-Kante vorliegen. Im Unterschied dazu haben die alternierenden Cyclen in **1** lediglich gemeinsame Li-Atome.

Bislang können die ungewöhnlichen Extrusionsreaktionen, die bei Umsetzungen von Thiatriazolen **AH** und HMPA mit Li-Basen ablaufen, nicht erklärt werden. In einer früheren Arbeit^[3] wurde angemerkt, daß sich das Mercaptotetrazol **BH** ($R = Ph$) am Schmelzpunkt ($147^{\circ}C$) heftig unter Bildung von N_2 , Schwefel und nicht identifizierter organischer Verbindungen zersetzt. Es wurde vorgeschlagen, daß zunächst eine Isomerisierung zum Thiatriazol **AH**, danach ein Bindungsbruch sowie eine „explosive internal oxidation-reduction“ zwischen der Thiol- und der Azidogruppe stattfindet (Schema 1).



Schema 1.

Unsere Ergebnisse legen nun nahe, daß das nicht identifizierte organische Produkt der früheren Studie $PhNHC\equiv N$ ist. Allerdings ist ein augenfälliger Unterschied zwischen den beiden Untersuchungen, daß alle von uns beschriebenen Reaktionen bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen durchgeführt wurden. Darüber hinaus spielen das Metall-Kation und der hinzugefügte Ligand eine entscheidende Rolle [siehe unterschiedliche Reaktionen von **AH** und HMPA mit Lithium-(Extrusion) und Barium-Basen (Umlagerung); **AH**, $LiNH_2$ und der Ligand PMDETA $[(Me_2NCH_2CH_2)_2NMe]$ reagieren jedoch zu einem **B**⁻-enthaltenden Umlagerungsprodukt]. Interessant ist auch, daß man bei einigen der Reaktionen von **AH** und HMPA mit Lithium-Basen (z.B. mit $LiNH_2$ und $nBuLi$) viele Farbveränderungen beobachtet, bei anderen (z.B. mit $MeOLi$, iPr_2NLi) wiederum nicht. Weitere Experimente zur Aufklärung der Mechanismen dieser ungewöhnlichen Reaktionen sind notwendig.

Experimentelles

Typische Synthesen von **1**: 1) Mit $nBuLi$. Festes **AH** ($R = Ph$; 0.89 g, 5 mmol) wurde unter Stickstoff in einer Mischung aus HMPA (0.89 g, 5 mmol) und 10 mL Toluol gelöst. Die Lösung wurde nach Kühlen mit Aceton/Trockeneis mit $nBuLi$ -Lösung (5 mmol; in Hexan) versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur veränderte sich die zunächst gelbe Farbe der Lösung über grün nach rotbraun; man konnte eine Gasentwicklung beobachten. Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur wurde die nun klare, gelbe Lösung ca. 15 h im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich blaßgelbe Kristalle von **1** abschieden [erste

Kristallfraktion: 0.76 g, Ausbeute 50%; Schmp. 132–135 °C; korrekte Elementaranalyse für $C_{13}H_{23}LiN_5OP$; 1H -NMR (CD_3CN , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 7.03$ (m, 2 H), 6.78 (m, 2 H), 6.53 (m, 1 H), 2.58 (d, 18 H, HMPA). 2) Mit $LiNH_2$. Eine gekühlte Lösung von **AH** und HMPA in Toluol [vgl. 1)] wurde mit festem $LiNH_2$ (0.12 g, 5 mmol) versetzt. Die Mischung wurde unter Röhren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die zunächst gelbe Farbe sich über grün nach blau veränderte und der weiße Feststoff langsam in Lösung ging. Man ließ die blaue Lösung 45 min bei Raumtemperatur röhren, wobei zunächst eine grüne und schließlich eine gelbe Lösung resultierte. Nach zweitägigem Aufbewahren der Lösung bei 25 °C erhielt man gelbe Kristalle von **1** (erste Kristallfraktion: 0.30 g, Ausbeute 20%).

Eingegangen am 25. Mai 1993 [Z 6105]

- [1] F. A. Banbury, M. G. Davidson, A. Martin, P. R. Raithby, R. Snaith, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1152–1154.
- [2] P. Mikulcik, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 452–454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 428–430.
- [3] E. Lieber, C. N. Pillai, R. D. Hites, *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 832–842.
- [4] Kristalldaten von $(C_6H_5NCNLi \cdot HMPA)_n$: $C_{13}H_{23}N_5OPLi$, $M = 303.27$, triklin; Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 7.3531(12)$, $b = 10.6051(15)$, $c = 11.462(3)$ Å, $\alpha = 82.210(12)$, $\beta = 79.700(12)$, $\gamma = 72.610(9)$ °, $V = 836.0(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.205$ Mg m⁻³, $F(000) = 324$, $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(Mo_K\alpha) = 0.169$ mm⁻¹, $T = 193.0(20)$ K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer im Bereich $8^{\circ} \leq 2\theta \leq 52^{\circ}$ gesammelt (2625 unabhängige Reflexe). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Versfahren verfeinert (SHELX 92, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen berücksichtigt); $R_1 = 0.0414$, $wR_2 = 0.0905$ mit 2025 beobachteten Reflexen [$F > 4\sigma(F)$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] D. R. Armstrong, A. J. Banister, W. Clegg, W. R. Gill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1672–1673.
- [6] H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 859–860.
- [7] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 577–578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 573–575.
- [8] Übersicht: G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277–297.
- [9] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1481–1492.
- [10] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 373–374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 373–374.
- [11] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6925–6926.

Synthese und Reaktionen von α,α -Dichlorglycylpeptiden **

Von Stefan Jaroch, Thomas Schwarz, Wolfgang Steglich* und Peter Zistler

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir haben kürzlich eine neue Methode zur gezielten Synthese von α -Chlorglycylpeptiden vorgestellt, die interessante Peptidmodifikationen ermöglicht^[1, 2]. Im folgenden beschreiben wir erstmals einen Zugang zu Peptidderivaten, die α,α -Dichlorglycin-Reste enthalten.

Die Synthese dieser Peptidderivate geht von 2-Phenyl-5(4H)-oxazolonen **1**^[3] aus, das mit *N*-Sulfonylsuccinimiden wie **2**^[4] leicht zu 4,4-Di(isopropylthio)oxazolonen **3** reagiert^[5]. Führt man diese Reaktion mit dem Azlacton von Boc-Val-Gly-OH^[6] durch, so erhält man das doppelt ge-

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dr. S. Jaroch, Dipl.-Chem. T. Schwarz, Dipl.-Chem. P. Zistler
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-604

[**] S. J. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.