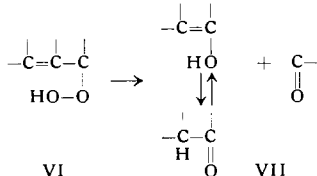


Nicht in Einklang mit dieser Formulierung IV sind jedoch: 1.) Die zu hohe Molrefraktion, die auf ein durchkonjugiertes Trien hinweist; 2.) die UV-Absorption, die die eines durchkonjugierten Triens ist; 3.) das IR-Absorptionsspektrum, das eine OH-Gruppe, hier also die eines Hydroperoxyds, nachweist.

Auf Grund der physikalischen Untersuchung (im wesentlichen fehlt nur noch die Kernspinresonanz-Absorption) müssen wir jetzt die chemischen Befunde anders deuten: das monomere Allo-o-cimen-peroxyd ist ein dreifach ungesättigtes, infolge spezifischer Doppelbindungseinflüsse atypisch reagierendes Hydroperoxyd V, das wir künftig Allo-o-cimen-hydroperoxyd nennen.

Die Bildung von Acetaldehyd bei der thermischen Zersetzung des Hydroperoxyds findet nun ihre Analogie in der Hock'schen Spaltung⁸⁾, z. B. des Cumol-hydroperoxyds (in Phenol und Aceton), die hier gemäß VI → VII verläuft. Entsprechendes gilt für die Isomerisierungsprozesse.

Atypische Hydroperoxyde mit Reaktionen vom Typ VI → VII könnten außer im monomeren Inden-photoperoxyd auch in dem von uns ebenfalls untersuchten Sorbinsäureester-peroxyd⁹⁾, ferner im monomeren Peroxyd von Treibs und manchen anderen nicht befriedigend geklärten Fällen vorliegen. Auch spricht die relativ hohe thermische Empfindlichkeit der cyclischen 1,2-Peroxyden analogen Azobenzol-Keten-Addukte¹⁰⁾ dafür, daß cyclische 1,2-Peroxyde entsprechend der Auffassung von Criegee nicht existenzfähig sind.



Zahlreiche physikalische Daten wurden auf Wunsch der Redaktion weggelassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung dieser Untersuchung gedankt.

Eingegangen am 12. März 1956 [Z 309]

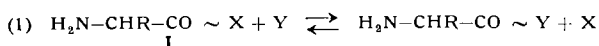
Synthese und Eigenschaften von Aminosäure-adenylsäure-anhydriden

Über Peptidsynthesen. 12. Mitteilung¹¹⁾

Von Prof. Dr. TH. WIELAND, Dipl.-Chem. ELFRIEDE NIEMANN*) und Dr. G. PFLEIDERER

Aus dem Institut für Organ. Chemie der Universität Frankfurt a.M. und seiner biochemischen Abteilung

Wasser-beständige, energiereiche Derivate von Aminosäuren, deren NH₂-Gruppe unsubstituiert ist, sind im Hinblick auf die biologische Protein-Synthese besonders interessant. Solche „aktivierte“ Aminosäuren (I)



konnten von uns vor 5 Jahren¹²⁾ erstmalig in Form der α-Amino-acylthiophenole (X = SC₆H₅) gewonnen werden. Diese sind in saurer wäßriger Lösung beständig, übertragen aber ihren Amino-acyl-Rest bei p_H > 7 leicht auf die Amino-Gruppe zweiter Aminosäuren¹³⁾ (Y = H₂N-CHR'-CO₂⁻). Ihre Reaktion mit aliphatischen Mercaptanen (Y = HSR, z. B. Cysteamin¹⁴⁾, Cystein¹⁴⁾, Glutathion¹⁵⁾, Coenzym A¹⁶⁾) liefert in wäßriger Lösung deren S-Aminoacyl-Verbindungen, weitere Formen aktivierter Aminosäuren.

Außer dem nucleophilen Stickstoff und Schwefel ist auch der Sauerstoff als Acceptor des Aminoacyl-Rests aus S-Amino-acylmercaptanen bereit. So bilden sich aus ihnen mit Alkoholen (Y = HOR) leicht Aminosäureester¹⁷⁾; auch die Carboxylat-Gruppe (Y = ⁻O-CO-R) kann den Aminoacyl-Rest annehmen, doch haben sich die dabei zu erwartenden Amino-carbonsäure-anhydride bei ihrer großen Zersetzlichkeit bisher nur an den Produkten ihrer weiteren Reaktionen erkennen lassen¹⁸⁾.

⁸⁾ H. Hock u. Shon Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 257 [1944].

⁹⁾ P. Heinänen, Ann. Acad. Sci. Fennicae 49, Nr. 4 [1938].

¹⁰⁾ G. O. Schenck u. N. Engelhard, diese Ztschr. 68, 71 [1956].

¹¹⁾ Teil der Dissertation, Frankfurt/M. 1956.

¹²⁾ 11. Mitt.: Th. Wieland, H. U. Lang u. D. Liebsch, Liebigs Ann. Chem. 597, 227 [1955].

¹³⁾ Th. Wieland u. W. Schäfer, diese Ztschr. 63, 146 [1951].

¹⁴⁾ Th. Wieland u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 576, 104 [1952].

¹⁵⁾ Th. Wieland, E. Bokelmann, L. Bauer, H. U. Lang u. H. Lau, ebenda 583, 129 [1953].

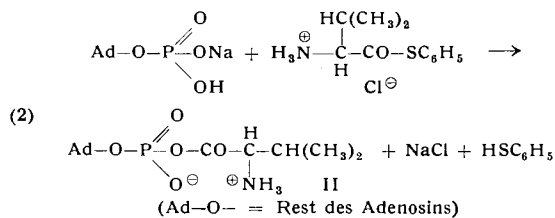
¹⁶⁾ Th. Wieland u. H. Köppe, ebenda 588, 15 [1954].

¹⁷⁾ Ch. J. Stewart u. Th. Wieland, Nature [London] 176, 316 [1955].

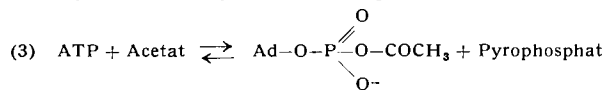
¹⁸⁾ Th. Wieland, J. Franz u. G. Pfeleiderer, Chem. Ber. 88, 641 [1955].

¹⁹⁾ H. U. Lang, Dissertation Frankfurt/M. 1955.

Es gelang uns zu zeigen, daß auch die Phosphat-Gruppe von Phosphorsäureestern derselben Übertragungsreaktion zugänglich ist. Erwärmt man z. B. das Mononatriumsalz der Adenosin-5'-phosphorsäure mit D,L-Valylthiophenol-HCl in Dimethylformamid 30 min auf 120 °C, so bildet sich mit 10–20 % Ausbeute das Adenylsäure-valin-anhydrid (II):



II wurde durch mikropräparative Hochspannungselektrophorese unter Kühlung auf breiten Papierbögen¹⁹⁾ von Nebenprodukten abgetrennt und durch Elution, Gefriertrocknung und Aceton-Fällung aus konz. wäßriger Lösung als lockeres, weißes Pulver erhalten, das im Pherogramm einheitlich war. Zur Charakterisierung und dem Beweis der Anhydrid-Struktur dienten: 1) Stillstand bei der neutralen und kathodische Wanderung bei der sauren Papierelektrophorese (p_H 2). 2) Violette Ninhydrin-Reaktion und positive Molybdat-Reaktion auf gebundenes Phosphat nach saurer Hydrolyse auf dem Papier²⁰⁾. 3) Labilität in wäßriger Lösung. Neben Adenylsäure bildet sich rasch mit Hydroxylamin Valinhydroxamsäure, mit Cysteamin Valinecysteamid und mit OH⁻ Valin. Gegen H⁺-Ionen (p_H ~ 1) ist das Anhydrid bei Zimmertemperatur einigermaßen beständig. 4) Das UV-Spektrum ist mit dem des Adensins nahezu identisch (λ_{max} = 260 mμ). Hierdurch wird ausgeschlossen, daß der Valyl-Rest mit der Amino-Gruppe des Adenin-Ringes reagiert hat, da (Amino)-N-acetyl-adenin²¹⁾ bei 278 mμ maximal absorbiert. 5) P. Berg²²⁾ hat gezeigt, daß bei biochemischer Aktivierung der Essigsäure durch eine enzymatische Reaktion mit Adenosintriphosphat unter Abspaltung von Pyrophosphat das Anhydrid aus Adenylsäure und Essigsäure entsteht.



Neben anderen Acylaktivierungen wird dort auch diejenige der Aminosäuren auf diesem Weg für möglich gehalten, nachdem Hoagland²³⁾ im Plasma der Leberzellen einen Austausch von radioaktivem Pyrophosphat mit den endständigen Phosphat-Resten des ATP in Gegenwart von α-Aminosäuren beobachtet hatte. Wenn dabei Aminosäure-adenylsäureanhydride auftreten, so sollte bei unserer Substanz an Stelle des Adenylacetats in Gleichung (3) in Gegenwart von Leberplasma aus ³²P-Pyrophosphat radioaktives ATP entstehen. Ein Versuch mit einer isoelektrischen Proteinfällung aus Rattenleberplasma²⁴⁾ scheint diese Vermutung zu bestätigen. Das Elektropherogramm dieses Ansatzes zeigte eine stark radioaktive Substanz, die sich in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit nicht von ATP unterschied.

Fraülein Lilly Grein danken wir für experimentelle Hilfe bei den biochemischen Versuchen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung durch Sachbeihilfen.

Eingegangen am 19. März 1956 [Z 313]

Diphenyl-butadien-(1,4)-p-chinon

Von Prof. Dr. G. DREFAHL und Dr. K. PONSOLD

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

Die Übertragung der von Richard Kuhn²⁵⁾ gegebenen Vorschrift für das Diphenyl-butadien auf Anisaldehyd und Bernsteinsäure führt mit guten Ausbeuten zum p,p'-Dimethoxy-diphenyl-butadien-(1,4) das durch 8stündiges Kochen in Glykol mit Kalilauge zum p,p'-Dioxy-diphenyl-butadien-(1,4) gespalten wird; Fp 284 °C (Diacetyl-Derivat Fp 216 °C).

Durch Einwirkung von Bleidioxyd auf das p,p'-Dioxy-diphenyl-butadien-(1,4) in Äther unter kräftigem Schütteln bildet sich im Laufe von 10 h bei Zimmertemperatur das Chinon, das zusammen

¹⁹⁾ Th. Wieland u. G. Pfeleiderer, diese Ztschr. 67, 257 [1955].

²⁰⁾ C. S. Hanes u. F. A. Isherwood, Nature [London] 164, 1107 [1949].

²¹⁾ A. Kossel, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 12, 241 [1888].

²²⁾ P. Berg, J. Amer. chem. Soc. 77, 3163 [1955].

²³⁾ M. B. Hoagland, Biochem. Biophys. Acta 16, 288 [1955].

²⁴⁾ M. B. Hoagland, E. B. Keller u. P. C. Zamecnik, J. biol. Chemistry 218, 345 [1956].

²⁵⁾ R. Kuhn u. A. Wintersteiner, Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

mit den Bleioxyden abfiltriert wird. Durch Auskochen mit Xylol unter strengem Ausschluss von Feuchtigkeit erhält man nach dem Abkühlen das Diphenyl-butadien-(1,4)-p-quinon in Form feiner, rotvioletter Nadeln mit einem Zersetzungspunkt $> 400^\circ\text{C}$. Durch Umkristallisieren aus gereinigtem Butylacetat erhält man die Verbindung als dunkle, metallisch glänzende graphitähnliche Blättchen, die jedoch in durchfallendem Licht ebenfalls rotviolett erscheinen.

Das Spektrum des Chinons zeigt Absorptionsbanden im Sichtbaren im Bereich 410–450 m μ . Das aus dem p,p'-Dioxystilben erhaltene Stilbenchinon zeigt im Sichtbaren ein analoges, um 30 m μ nach kürzeren Wellen verschobenes Spektrum.

Das Chinon läßt sich durch Einwirkung von Natriumsulfit zum p,p'-Dioxy-diphenyl-butadien-(1,4), allerdings in geringer Ausbeute, zurückverwandeln. Mit dem 4,4'-Dioxystilben und dem p,p'-Dioxy-diphenyl-butadien-(1,4) bilden sich in Xylol oder Tetrahydrofuran schwarze, unlösliche Chinhydrone. Bei der Einwirkung von Hydrochinon wird die Lösung entfärbt unter Bildung von p-Benzochinon.

Eingegangen am 19. März 1956 [Z 312]

Polymerisationsauslösung durch Sulfinsäuren

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. G. HÖSCHELE,
Dr. ADOLF WAGNER, Dr. A. FOHMANN und Dipl.-Chem.
K.-G. LUDWIG

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der T. H. Stuttgart

Wir haben mitgeteilt¹⁾, daß die polymerisationsbeschleunigende Wirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Methacrylester durch mehrmaliges Umkristallisieren weitgehend verloren geht. Durch Zugabe von Halogen-Ionen in Form von anorganischen oder organischen Halogen-Verbindungen konnte die volle Aktivität wieder hergestellt werden. Bei dieser Polymerisation werden Halogen-Ionen verbraucht. Der Verbrauch verteilt sich etwa zu gleichen Teilen auf die Bildung von Sulfohalogenid, auf den Einbau von Halogen in kurze, mit Methanol nicht fällbare und in lange, mit Methanol fällbare Ketten des Polymeren. Zur Erklärung der durch Sulfinsäuren ausgelösten Polymerisationsbeschleunigung kann man zunächst die Bildung von Redoxsystemen, wie sie durch Disproportionierungs- und weitere Sekundärreaktionen aus Sulfinsäuren entstehen können, oder aber das spezielle System Sauerstoff/Sulfinsäure heranzuziehen¹⁾.

Eingehend haben wir die Veränderung der Sulfinsäure in methanolischer Lösung untersucht. Als Konzentration wählten wir die gleiche wie bei unseren Polymerisationsversuchen. Methanol wurde als Lösungsmittel gewählt, weil wir den Reaktionsverlauf UV-spektrophotometrisch verfolgten und schon früher wechselnde Mengen Methanol (bis 25 %) unseren Polymerisationsansätzen zugesetzt hatten²⁾. Die Versuche wurden bei 20 °C, 40 °C und 60 °C ausgeführt. Die Genauigkeit der angewandten Methode betrug (\pm) 3 %. In einer zweiten Versuchsreihe haben wir HCl in der für die Polymerisation optimalen Menge (50 mg Sulfinsäure, 100 γ HCl) zugesetzt. Die Versuche ergaben, daß in Gegenwart von Luft-sauerstoff unabhängig davon, ob Cl⁻ zugegen ist oder nicht, aus p-Toluolsulfinsäure allein p-Toluolsulfonsäure entsteht. In Anwesenheit von Cl⁻ verläuft die Autoxydation etwas langsamer. In einer getrennten Versuchsreihe haben wir den durch die Autoxydation bedingten Sauerstoff-Verbrauch festgestellt.

Um den Einfluß des Luftsaurestoffs auszuschalten, haben wir eine methanolische Lösung von p-Toluolsulfinsäure bei 40 °C unter N₂ aufbewahrt. Selbst nach zwei Monaten lag die Sulfinsäure noch unverändert vor. Auch die Anwesenheit von Cl⁻ hatte darauf keinen Einfluß.

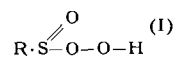
Die Versuche zeigen also, daß die Sulfinsäure unter O₂-Aufnahme allein in Sulfonsäure übergeht, und daß keine meßbaren Mengen weiterer Verbindungen entstehen.

Weiter untersuchten wir die O₂-Aufnahme in dem System monomerer Methacrylester (dest.)/p-Toluolsulfinsäure. Hier tritt ebenfalls O₂-Aufnahme ein, jedoch keine wesentliche Polymerisation. In Anwesenheit von Cl⁻ (Dibutylaminhydrochlorid) erfolgt ebenfalls O₂-Aufnahme wie ohne Cl⁻, gleichzeitig jedoch Polymerisation (unter Festwerden der Probe).

Auf Grund unserer Versuche nehmen wir an, daß in erster Linie das System Sauerstoff/Sulfinsäure/Sauerstoff-Acceptor für die Polymerisationsauslösung verantwortlich ist. Die Sulfinsäure überträgt über eine Sulfinsäure-Sauerstoff-Verbindung den Sauerstoff auf einen Sauerstoff-Acceptor (z. B. Cl⁻)³⁾, der in ein Radikal

übergeht und so die Polymerisation auslöst. Dadurch wird das Radikal in die polymere Kette eingebaut. Den Einbau von S in die polymere Kette konnten wir bisher nicht nachweisen, was damit übereinstimmt, daß reinste Toluolsulfinsäure im Rahmen ihrer Autoxydation keine wesentliche Polymerisation bewirkt.

Über die Natur der Sulfinsäure-Sauerstoff-Verbindung können wir noch keine Aussagen machen. Im UV-Spektrum traten außer den Banden von Sulfinsäure und Sulfonsäure keine weiteren Banden auf. Das kann zwei Ursachen haben. Einmal kann die jeweilige Konzentration der Zwischenverbindung so gering sein, daß



sie spektroskopisch nicht erfaßbar ist, zum anderen würde eine hypothetische Per-Verbindung (I) keine erhebliche Änderung des UV-Spektrums gegenüber dem der Sulfinsäure erwarten lassen.

Eingegangen am 20. März 1956 [Z 314]

Herstellung flüchtiger Polymerisationsprodukte des Äthylens

Von Dr. H. MARTIN

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin¹⁾ haben kürzlich über neuartige Polymerisations-Katalysatoren berichtet, die aus Schwermetallverbindungen, insbes. Chloriden oder Acetylacetonaten mit aluminiumorganischen Verbindungen entstehen. Besonders aktive Typen sind auf der Grundlage von Titan-tetrachlorid gewonnen worden. Charakteristisch für diese Katalysatoren ist ihre außerordentlich starke Wirkung auf Äthylen, das sehr rasch in hochmolekulares lineares Polyäthylen übergeführt wird. Der angewandte Äthylen-Druck kann dabei 1 atm oder auch weit weniger betragen. Die Reaktionstemperatur von 30–80 °C ist als besonders günstig angegeben worden. Das mittlere Molekulargewicht der so erzeugten Polyäthylene läßt sich zwischen etwa 10000 und mehreren Millionen variieren.

Sonderbarerweise führen Katalysatoren, die durch Zusammenmischen von Titan- bzw. Zirkonsäureestern mit Aluminiumtrialkylen erhalten werden, Äthylen bei Normaldruck rasch und fast ausschließlich in Butylen über²⁾. Daneben wird etwas Hexen und Octen sowie auch wenig (2 %) echtes Polyäthylen gebildet. Leitet man beispielsweise unter starker Rührung in die tief rot gefärbte Kontaktlösung, hergestellt aus 10 g Titansäure-tetrabutylester und 20 g Aluminiumtriäthyl in 250 cm³ eines durchhydrierten Kohlenwasserstoffgemisches vom Siedebereich 180 bis 240 °C Äthylen mit einer Geschwindigkeit von 35–40 l/h bei 70–90 °C ein, so kondensieren sich in einer an die Apparatur angeschlossenen tiefgekühlten Vorlage innerhalb von 2 h 45 g Buten, und besonders zu Anfang verschwindet das Äthylen vollständig. Das Buten besteht zu etwa $\frac{2}{3}$ aus α - und $\frac{1}{3}$ aus β -Buten. Wahrscheinlich wird sich aber das Verhältnis α : β durch die Versuchsbedingungen beeinflussen lassen.

Im Falle der Anwendung von Titan- bzw. Zirkonsäureäthyl-, -isopropyl- oder -hexylester ist das Ergebnis analog, wenn auch die Ausbeute nicht so groß ist wie beim Butylester.

Eingegangen am 28. März 1956 [Z 315]

1,2- bzw. 3,4-Polymerisation von Butadien und Isopren

Von Dr. G. WILKE

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Mittels der von K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin³⁾ entdeckten neuen Polymerisationskatalysatoren ist es in jüngster Zeit in USA gelungen, Isopren struktur- und stereospezifisch in Poly-eis-1,4-isopren überzuführen, d. h. den Naturkautschuk zu synthetisieren⁴⁾. Dies ist wiederum ein Beispiel für die erstaunliche Spezifität dieser Katalysatoren⁵⁾.

Der Versuch, die in der voranstehenden Mitteilung beschriebene Dimerisation des Äthylens mittels der Titansäureester-Aluminiumtrialkyl-Katalysatoren auf Butadien zu übertragen, führte zu einem ganz unerwarteten Ergebnis. Es trat keineswegs Dimeri-

¹⁾ Diese Ztschr. 67, 541 [1955].

²⁾ Dtsch. Patentanmeld. Z 4357 IV d 12 o v. 7. 8. 1954.

³⁾ Diese Ztschr. 67, 541 [1955].

⁴⁾ Vortrag von Dr. I. D. D'Ianni, Goodyear Tire and Rubber Company, Akron/Ohio, gehalten am 15. 12. 1955 in der „Brücke“, Köln.

⁵⁾ G. Natta, J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 [1955]; J. Polymer. Sci. 16, 143 [1955].

¹⁾ H. Bredereck, E. Bäder, G. Brod, G. Hörschele u. G. Pfeleiderer, Chem. Ber. 89, 731 [1956].

²⁾ H. Bredereck, E. Bäder u. A. Wohnhas, Makromol. Chem. 12, 100 [1954].

³⁾ Über andere Acceptoren berichten wir später.