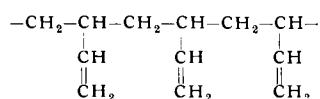
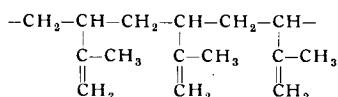


sation ein, sondern das Butadien wurde glatt in ein Poly-1,2-butadien mit folgender charakteristischen Kette verwandelt:



Aus Isopren bildet sich analog ein Poly-3,4-isopren mit der charakteristischen Gruppierung:



Die Strukturbestimmung ist durch Infrarotanalyse außerordentlich saharf und sicher möglich. Die Ausschließlichkeit der 1,2-Polymerisation hängt etwas von der Temperatur ab. Wird bei 50 °C und darüber polymerisiert, so lassen sich geringe Anteile von 1,4-Butadien-Gruppen im Polymeren nachweisen. In bei Raumtemperatur und darunter hergestellten Produkten zeigt die Infrarotanalyse keine 1,4-Butadien-Gruppen mehr an.

Den Katalysator entwickelt man zweckmäßig in einem niedrig-siedenden Kohlenwasserstoff z. B. Pentan, indem man das Aluminiumtrialkyl darin löst und zu dieser Lösung den Titanester zutropft. Man erhält eine tieforange gefärbte Lösung, in die man reines Butadien einleitet. Nach 1–2 h wird die Lösung stark viscos, so daß sie sich kaum noch rühren läßt. Bei entsprechender Aufarbeitung erhält man rein weiße Polymere von Kautschukcharakter, die offenbar sehr autoxydabel sind.

Eingegangen am 28. März 1956 [Z 316]

Trennung von Aminosäuren, Dipeptiden und Tripeptiden durch Vacuumsublimation der N-trifluoracetylierten Ester

N-trifluoracetylierte Aminosäuren, VII. Mitt.¹⁾

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Chem. H. GEIGER und cand. ing. W. SWODENK

Aus dem Organisch-chemischen Institut der T. U. Berlin-Charlottenburg

N-trifluoracetylierte Aminosäuren haben wir gelegentlich durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Da sich zeigte, daß auch N-trifluoracetyliertes Glycylglycin im Vakuum sublimierbar ist, wurde nunmehr die Sublimationsfähigkeit von N-trifluoracetylierten Aminosäuren, N-trifluoracetylierten Peptiden und ihren Estern untersucht.

Als Sublimationstemperaturen der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden diejenigen Temperaturen notiert, bei denen unter 0,02–0,06 Torr beim langsamem Erwärmen im kalten Teil der Sublimationsapparatur Kristalle oder Ölträpfchen erschienen. Die angegebenen Sublimationstemperaturen sind daher nur ein ungefähres Maß für die Sublimationsdrucke, die an einigen Beispielen noch exakt gemessen werden sollen.

Die Sublimierbarkeit der Aminosäure- und Peptid-Derivate kann zur Trennung mehrerer Komponenten benutzt werden. Man sublimiert zweckmäßig in einem waagrecht liegenden Rohr mit Temperaturgradienten²⁾. Wie Tabelle 1 zeigt, sublimieren die N-trifluoracetylierten Aminosäuren unter 0,02–0,06 Torr bei etwa 80 °C, die N-trifluoracetylierten Dipeptide jedoch um 150 °C. Nur die Sublimationstemperaturen der N-trifluoracetylierten Verbindungen von Tyrosin und Tryptophan, sowie die von Bis-N-trifluoracetyliertem Lysin liegen infolge konstitutioneller Eigenheiten nahe bei den Dipeptiden.

Die N-trifluoracetylierten Aminosäuren- und Dipeptidester sublimieren etwa 40 °C tiefer als die nichtveresterten Verbindungen. Es ist sogar noch möglich, N-trifluoracetylierte Tripeptidester zu sublimieren. Diese erscheinen bei 150–160 °C, die Dipeptidester schon um 100 °C und die N-trifluoracetylierten Aminosäurester unter 50 °C. Der Trenneffekt erscheint zur Trennung der trifluoracetylierten Ester von Aminosäuren, Dipeptiden und Tripeptiden ausreichend. Durch milde alkalische Verseifung kann man die Aminosäuren und Peptide leicht freilegen³⁾. Relativ große, präparativ leicht zu handhabende Mengen können so rasch fraktioniert werden. Z. B. gelang die Trennung von N-trifluoracetyliertem Glycinäthylester, N-trifluoracetyliertem Glycyl-glycin-äthylester und N-trifluoracetyliertem Glycyl-valyl-alanin-äthylester glatt, selbst N-trifluoracetyliertes Glycyl-glycin und N-trifluoracetyliertes Alanylalanin ließen sich noch trennen.

Substanzen	Sublimations-temperaturen in °C
N-TFA-Aminosäuren	
N-TFA-Glycin	60–65
N-TFA-Alanin	60–65
N-TFA-Valin	70–80
N-TFA-Prolin	70–75
N-TFA-Methionin	75–90
N-TFA-Phenylalanin	80–90
N-TFA-Tyrosin	135–145
N-TFA-Tryptophan	140
N-TFA-Glutaminsäure-L-äthylester	80–95
Bis-N-TFA-Lysin	110–120
N-TFA-Dipeptide	
N-TFA-Glycyl-glycin	150
N-TFA-Isoleucyl-glycin	150
N-TFA-Alanyl-alanin	150
N-TFA-Aminosäure-ester	
N-TFA-Glycin-äthylester	30
N-TFA-Valin-methylester	35–40
N-TFA-Prolin-methylester	37–40
N-TFA-Phenylalanin-methylester	40
N-TFA-O-Methyl-tyrosin-methylester	75–80
N-TFA-Tryptophan-methylester	65–80
Bis-N-TFA-Lysin-methylester	70–80
N-TFA-Methionin-methylester	35–40
N-TFA-Glutaminsäure-L-äthyl-5-methylester	45–60
N-TFA-Dipeptidester	
N-TFA-Glycyl-glycin-methylester	95–100
N-TFA-Glycyl-glycin-äthylester	95–100
N-TFA-Alanyl-alanin-äthylester	95–100
N-TFA-Glycyl-alanin-äthylester	90–100
N-TFA-Phenylalanyl-glycin-äthylester	95–100
N-TFA-Phenylalanyl-alanin-äthylester	100–110
N-TFA-Valyl-alanin-äthylester	100–110
N-TFA-Tripeptid-ester	
N-TFA-Diglycyl-glycin-äthylester	160–165
N-TFA-Glycyl-alanyl-glycin-äthylester	150
N-TFA-Glycyl-valyl-alanin-äthylester	160–165
Sonstige Verbindungen	
N-TFA-S-Benzyl-cystein	100
N-TFA-S-Benzyl-cystein-methylester	45–60
N-TFA-Alanin-anilid	85–90
N-TFA-Valin-anilid	90

Tabelle 1
Sublimationstemperaturen von N-trifluoracetylierten (TFA) Aminosäuren, Peptiden und ihren Estern. Druck 0,02–0,06 Torr (Ölpumpe)

ester und N-trifluoracetyliertem Glycyl-valyl-alanin-äthylester glatt, selbst N-trifluoracetyliertes Glycyl-glycin und N-trifluoracetyliertes Alanylalanin ließen sich noch trennen.

Bei der Sequenzanalyse von Peptiden und Proteinen dürfte der Sublimationsmethode einige Bedeutung zukommen, da sich aus einem Partialhydrolysat leicht nach Trifluoracetylierung und Veresterung mit Diazomethan vier Gruppen von Verbindungen gewinnen lassen: N-trifluoracetylierte Aminosäure-methylester, N-trifluoracetylierte Dipeptidmethylester, N-trifluoracetylierte Tripeptid-methylester und die N-trifluoracetylierten Ester höherer Peptide.

Da auch innerhalb der bis jetzt getrennten Gruppen die Sublimationsdrucke nicht einheitlich zu sein scheinen, läßt sich vielleicht mit Hilfe der Trägerdestillation eine weitere Auf trennung erreichen.

Auch die präparative Darstellung von Di- und Tripeptiden über N-trifluoracetylierte Aminosäuren wird durch das Sublimationsverfahren erleichtert. Durch Erhitzen eines N-trifluoracetylierten Aminosäure-cyanmethylesters⁴⁾ mit einem Aminosäure-ester ohne Lösungsmittel und anschließende Sublimation im Vakuum, kann man leicht Dipeptide und Tripeptide erhalten.

Eingegangen am 28. März 1956 [Z 318]

¹⁾ VI. Mitt., Chem. Ber., im Druck.
²⁾ M. Behrens u. A. Fischer, Naturwissenschaften 41, 13 [1941].
³⁾ Vgl. d. früheren Mitt. dieser Reihe: diese Ztschr. 64, 136 [1952]; Chem. Ber. 87, 248 [1954], 88, 26 [1955] u. 89, 653 [1956].

⁴⁾ R. Schwyzer, B. Iselin, M. Feurer u. H. Kägi (Helv. Chim. Acta 38, 69, 80, 83 [1955]) führten die Cyanmethylester zur Synthese von Carbobenzoxy-peptidestern ein.