

Abb. 2. Papierchromatogramm kondensierter Calciumphosphate mit variierendem Kieselsäuregehalt

Bahn I: Monocalcium-orthophosphat  
 II: reines kondensiertes Calciumphosphat  
 III: Calciumpyrophosphat  
 IV: kondensiertes Calciumphosphat mit 4,5 %  $\text{SiO}_2$   
 V: kondensiertes Calciumphosphat mit 12,4 %  $\text{SiO}_2$   
 VI: kondensiertes Calciumphosphat mit 17,0 %  $\text{SiO}_2$   
 Mo = Monophosphat Tr = Triphosphat  
 Di = Diphosphat Te = Tetraphosphat  
 Ho = hochpolymeres Phosphat

#### IV. Untersuchungen an anderen Phosphaten

Vorläufige Untersuchungen ergaben, daß die Löslichkeit der Kieselsäure in Natriumphosphaten wesentlich geringer ist als in Calciumphosphaten. In Kaliumphosphaten ist

| Zusammensetzung des Präparates |   | gelöst                   |                  | % $\text{P}_2\text{O}_5$ als Hochpolymere | % $\text{P}_2\text{O}_5$ als Niederpolymere | % $\text{P}_2\text{O}_5$ als Ring-Phosphate |
|--------------------------------|---|--------------------------|------------------|---|---|---|
| $\text{SiO}_2$ %               | Molverh. $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ % | $\text{SiO}_2$ % |   |   |   |
| —                              | 0,998   | 99,2                     | —                | 89,6                                      | 2   | 8,4   |
| 3,5                            | 1,036   | 100                      | 98,7             | 66,2                                      | 28,0  | 5,8   |
| 6,6                            | 1,035   | 100                      | 67,2             | 50,8                                      | 42,8  | 6,4   |
| 10,2                           | 1,032   | 100                      | 45,4             | 48,0                                      | 47,0  | 5,1   |

Tabelle 7. Hoch- und niederpolymere sowie Ring-Phosphate in Lösungen von  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ -Gläsern

Kieselsäure fast unlöslich. Den Einfluß von Kieselsäure auf den Kondensationsgrad von Natriumphosphaten zeigt Tabelle 7.

Der Einfluß der gelösten Kieselsäure macht sich weniger stark bemerkbar als bei den Calciumphosphaten.

| Zusammensetzung des Präparates |  | gelöst                   |                  | % $\text{P}_2\text{O}_5$ als Hochpolymere | % $\text{P}_2\text{O}_5$ als Niederpolymere | % $\text{P}_2\text{O}_5$ als Ring-Phosphate |
|--------------------------------|--|--------------------------|------------------|---|---|---|
| $\text{SiO}_2$ %               | Molverh. $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ % | $\text{SiO}_2$ % |   |   |   |
| —                              | 0,99   | 100                      | —                | 100                                       | —   | —   |
| 9,4                            | 0,976  | 98,2                     | 2,5              | 96  | 2,4   | 1,6   |
| 16,9                           | 0,978  | 99,0                     | 1,8              | 97,6                                      | 1,2   | 1,2   |

Tabelle 8. Hoch- und niederpolymere sowie Ring-Phosphate in Lösungen von  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ -Präparaten

Tabelle 8 gibt die Verhältnisse bei Kaliumphosphaten wieder.

Offenbar löst sich nur eine geringe Menge Kieselsäure in den hochpolymeren Kaliumphosphaten, und sie besitzt keinen merklichen Einfluß auf den Polymerisationsgrad des Phosphats. Die Kaliumphosphate unterscheiden sich von den Calcium- und Natriumphosphaten auch darin, daß sie sehr leicht kristallisieren.

#### V. Zusammenfassung

Die in kondensierten Phosphaten gelöste Kieselsäure erniedrigt den Kondensationsgrad. Hierin liegt wahrscheinlich der Grund, weshalb Kieselsäure die Depolymerisationsgeschwindigkeit zum Monomeren günstig beeinflusst. Da in Calciumphosphaten mit einem Molverhältnis  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1$  sich das Atomverhältnis  $\text{P}:\text{Si}$  in Lösungen einem Wert von 4 zuneigt, erscheint es möglich, eine Verbindung der Grenz-Zusammensetzung  $(\text{Ca}_2\text{SiP}_4\text{O}_{14})_x$  zu postulieren.

Der Firma Afrika Metale Korporasie, Beperk, Meyerton, Südafrika, danke ich für die Bewilligung zur Veröffentlichung, Dr. T. J. W. Jorden, dem Direktor des hiesigen Instituts, für sein stetes Interesse und freundliche Förderung der Arbeit, G. O. Kirsten für die Übersetzung aus dem Afrikaans.

Eingegangen am 11. Februar 1958 [A 990]

## Zuschriften

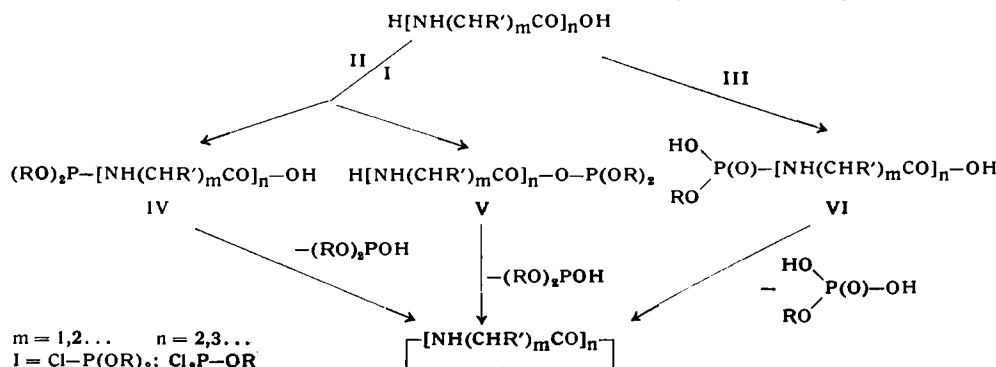
### Peptid-Cyclisierungen unter Aktivierung der Amino-Gruppe Cyclische Peptide VII<sup>1)</sup>

Von Dr. M. ROTHE, Dr. ILSE ROTHE,  
 Dipl.-Chem. H. BRÜNIG und K.-D. SCHWENKE  
 Institut für Organische Chemie der Universität Halle/Saale  
 und Institut für Faserstoff-Forschung, Teltow-Seehof,  
 der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur Cyclisierung freier Peptide haben wir die von Goldschmidt und Anderson eingeführten Phosphorigsäure-ester-chloride (I) und das Tetraäthyl-pyrophosphit (II) sowie das Verfahren von

Schramm und Wissmann mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ /Diäthylphosphit (III) oder Metaphosphorsäure-äthylester verwendet und damit 9 hochgliedrige Cyclopeptide von  $\alpha$ - und  $\omega$ -Aminosäuren synthetisiert. Man läßt die genannten Phosphor-Verbindungen auf unsubstituierte Peptide in hoher Verdünnung einwirken, wobei Aktivierung und Ringschluß in einem Arbeitsgang stattfinden. IV, V und VI sind die intermediär gebildeten energiereichen Peptid-Derivate. Bei Anwendung von I und II ist auch eine Aktivierung an der Carboxyl-Gruppe des Peptids möglich.

Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, haben wir die Synthese des leicht isolierbaren und gut zu charakterisierenden 14-gliedrigen Cyclo-di- $\epsilon$ -aminocapryls untersucht. Ausbeuten



von über 50 % wurden erhalten, wenn man einen Überschuß von Tetraäthylpyrophosphit bei 140 °C auf eine verdünnte Lösung von Di-ε-aminocapronsäure in Diäthylphosphit einwirken ließ.

In gleicher Weise stellten wir dar: Cyclo-tri-ε-aminocaproyl<sup>2)</sup> (21 Ringatome, Fp 239 °C, Ausb. 38 %), Cyclo-tri-β-alanyl<sup>3)</sup> (12 Ringatome, Fp > 320 °C, Ausb. 31 %) und drei ringförmige Oligomere des Nylons<sup>4)</sup>: Cyclo-mono-(Fp 254 °C), Cyclo-di-(Fp 243 bis 244 °C) und Cyclo-tri-hexamethylen-adipinamid (Fp 235 °C) (14, 28 bzw. 42 Ringatome). Die Ausbeuten lagen bei 34, 35 und 8 %. Das bisher unbekannte trimere Ringamid des Nylons diene als Vergleichspräparat bei der erstmaligen Isolierung dieser Verbindung aus Nylon-Extrakten.

Bei der Cyclisierung von Triglycin, D,L-Alanyl-glycyl-glycin und Glycyl-D,L-phenylalanyl-glycin entstanden unter Dimerisierung<sup>5)</sup> die Cyclo-hexapeptide, nämlich Cyclo-hexaglycyl<sup>5)</sup>, Cyclo-glycyl-phenylalanyl-glycyl-glycyl-phenylalanyl-glycyl<sup>6)</sup> und das noch unbekannte Cyclo-alanyl-glycyl-glycyl-alanyl-glycyl-glycyl (aus Wasser als Dihydrat) in Ausbeuten von 40, 47 und 40 %. Zur Vermeidung von Oxydation und Braunfärbung muß man unter Stickstoff arbeiten. Auf dem gleichen Wege lassen sich Diketopiperazine aus α-Aminosäuren gewinnen.

Eingegangen am 3. September 1959 [Z 836]

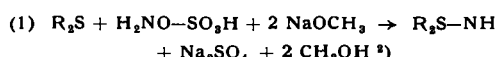
<sup>1)</sup> VI. Mitt. M. Rothe, H. Brünig u. G. Eppert, J. prakt. Chem. 8, 323 [1959]. — <sup>2)</sup> I. u. M. Rothe, Chem. Ber. 88, 284 [1955]; M. Rothe u. F. W. Kunitz, Liebigs Ann. Chem. 609, 88 [1957]; H. Zahn, Z. analyt. Chem. 148, 181 [1955]. — <sup>3)</sup> M. Rothe, Acta Chim. Acad. Scient. Hung. 18, 449 [1959]. — <sup>4)</sup> H. Zahn u. F. Schmidt, Chem. Ber. 92, 1381 [1959]. — <sup>5)</sup> R. Schwyzler, B. Iselin, W. Rüttel u. P. Sieber, Helv. chim. Acta 39, 872 [1956]; R. Schwyzler u. P. Sieber, ebenda 41, 2186, 2190 [1958]; R. Schwyzler u. B. Gorup, ebenda 41, 2199 [1958]; D. G. H. Ballard u. F. J. Weymouth, J. Amer. chem. Soc. 77, 6368 [1955].

### Diäthyl-sulfimin<sup>1)</sup>

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL  
und Dipl.-Chem. W. BÜCHNER

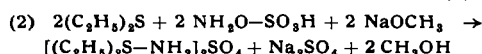
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Sulfimine, R<sub>2</sub>S→NH, entstehen bei der Einwirkung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure auf Thioäther nach Gl. (1). Das so gewonnene



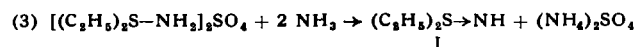
Dimethyl- und Diäthyl-sulfimin ist jedoch nicht rein; es enthält, bedingt durch das bei der alkalischen Disproportionierung des Hydroxylamins gebildete Wasser, wechselnde Mengen des entsprechenden Sulfoxids. Die Abtrennung der freien Basen war bisher nicht möglich, lediglich die Pikrate konnten isoliert werden.

Einen einfachen Weg zu den freien Sulfiminen fanden wir nun in der Ammonolyse der neutralen Sulfate. Nach Gl. (2)

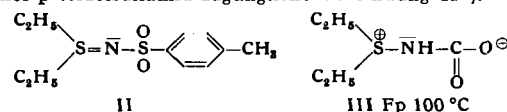


in etwa 40 % Ausbeute dargestelltes Diäthyl-sulfiminiumsulfat<sup>3)</sup>

reagiert nach Gl. (3) mit flüssigem Ammoniak quantitativ zu dem in flüssigem Ammoniak gut löslichen Diäthyl-sulfimin (I, Fp -11 bis -12 °C) und unlöslichem Ammoniumsulfat. I ist nur in festem



Zustand stabil; bei Raumtemperatur zerfällt es langsam in Thioäther, Stickstoff und Ammoniak. Wasser hydrolysiert zu Sulfoxyd und Ammoniak. Für die Struktur ist die Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid beweisend; hierbei entsteht die aus Diäthylsulfid und N-Chlor-p-toluolsulfamid zugängliche Verbindung II<sup>4)</sup>. Mit Koh-



lendioxyd bildet I das in kristallisierter Form beständige Carbonsäure-Derivat III, das schon beim Lösen in Methanol in die Ausgangskomponenten zerfällt. In Form der Verbindung III läßt sich I gut aufbewahren.

Eingegangen am 23. Oktober 1959 [Z 842]

<sup>1)</sup> IV. Mittell.; III. Mittell. R. Appel u. A. Haus, Chem. Ber., im Druck. — <sup>2)</sup> R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958]. — <sup>3)</sup> W. Büchner, Diplomarbeit, Heidelberg 1959. — <sup>4)</sup> F. G. Mann u. W. J. Pope, J. chem. Soc. [London] 127, 1052 [1922].

### Peptid-Synthesen mit silylierten Aminosäuren

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER<sup>1)</sup>,

Dipl.-Chem. W. KONKOL und Dr. A. RITTER

Chemisches Institut der Universität Köln

Th. Wieland und B. Heinke<sup>2)</sup> konnten durch Umsatz von N-Carbobenzoxy-(Cbo)-aminosäuren mit Aminosäureestern in Gegenwart von Phosphoroxychlorid Peptide gewinnen, wobei zunächst die N-Cbo-peptidester isoliert wurden.

Als wir bei dieser Reaktion den Aminosäureester durch N-Trialkylsilylaminosäure-trialkylsilylester (I)<sup>3)</sup> ersetzten, erhielten wir bei der Aufarbeitung (nach Beendigung der Reaktion in Tetrahydrofuran-Lösung wurde Wasser zugegeben) sofort die N-Cbo-peptide, da die Silylester außerordentlich leicht hydrolysieren. Die Verwendung von I (und Derivaten) erspart also die Verseifung der N-Cbo-peptidester, wodurch die Peptid-Ausbeuten wesentlich erhöht werden.

Auf diese Weise stellten wir z. B. aus N-Cbo-glycin und N-Tri-methylsilyl-D,L-α-alanin-trimethylsilylester das N-Cbo-glycyl-D,L-α-alanin (Fp 181 °C)<sup>4)</sup> in einer Ausbeute von 65 % dar.

Eingegangen am 15. Oktober 1959 [Z 841]

<sup>1)</sup> 5. Mittell. über siliciumorganische Verbindungen; 4. Mittell. L. Birkhofer u. A. Ritter, Chem. Ber., i. Druck. — <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 599, 70 [1956]. — <sup>3)</sup> I und seine Derivate sind in sehr guten Ausbeuten durch Umsatz von Aminosäuren mit Silazanen zugänglich; als Nebenprodukte entstehen die Aminosäure-trialkylsilylester; vgl. L. Birkhofer u. A. Ritter, Chem. Ber., i. Druck. — <sup>4)</sup> Th. Wieland u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953], geben als Fp 180–181 °C an.

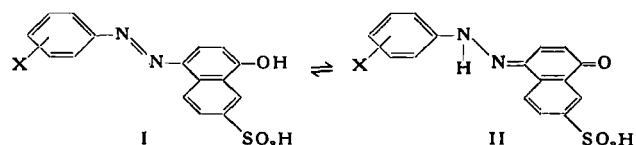
## Versamlungsberichte

### Schweizerische Chemische Gesellschaft

Lausanne, am 12. September 1959

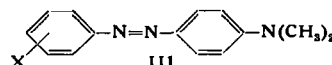
A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, Basel: Über Protolysegleichgewichte von Hydroxy-azo-Verbindungen und eine basisitäts-erhöhende Wirkung von acidifizierenden Substituenten.

Die Basisitätskonstanten der Hydroxy-azo-Verbindungen I sind vom Substituenten X weitgehend unabhängig, die p-Nitro-, p-Cyan- und p-Acetyl-Gruppe verursachen jedoch Basisitätser-



höhungen um ca. 0,5 pK-Einheiten. Das Tautomeriegleichgewicht I ⇌ II ist hierfür nicht verantwortlich, da es vor allem nicht die Umkehr der erwarteten Substituenten-Wirkung erklären kann. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich bei den Buttergelb-Derivaten III; bei der Auftragung älterer Literaturwerte von pK<sub>eff</sub> gegen die

Hammettschen Substituentenkonstanten fallen auch hier die p-Acetyl- und die p-Nitro-Verbindung heraus.



Die pK-Werte wurden spektrophotometrisch bestimmt. Mit steigenden Konzentrationen verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellenlängen, wobei ein schlecht ausgebildeter isobestischer Punkt erkennbar ist, der auf Dimerisierung und darüber hinaus auf Tri- und Tetramerisierung der Farbstoff-Moleküle deutet. Die Assoziation wird durch Substituenten 2. Ordnung gefördert, da diese die Planarität der Molekel begünstigen. Aus dem Dimeren ist das zweite Proton schwerer abspaltbar; dies erklärt die beobachtete Basisitäts-Erhöhung. Durch genügende Verdünnung läßt sich in einigen Fällen die Dimerisierung aufheben; auch ein Zusatz von Polyäthylenoxyd wirkt assoziations-hemmend. Die im nicht assoziierten Zustand gemessenen pK-Werte sind normal.