

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-aminocaproyl²⁾ (21 Ringatome, Fp 239 °C, Ausb. 38 %), Cyclo-tri-β-alanyl³⁾ (12 Ringatome, Fp > 320 °C, Ausb. 31 %) und drei ringförmige Oligomere des Nylons⁴⁾: 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 Dimerisierung⁵⁾ die Cyclo-hexapeptide, nämlich Cyclo-hexaglycyl⁵⁾, Cyclo-glycyl-phenylalanyl-glycyl-glycyl-phenylalanyl-glycyl⁶⁾ 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]

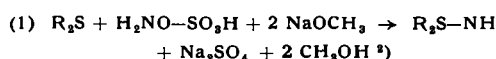
¹⁾ VI. Mitt. M. Rothe, H. Brüning u. G. Eppert, J. prakt. Chem. 8, 323 [1959]. — ²⁾ I. u. M. Rothe, Chem. Ber. 88, 284 [1955]; M. Rothe u. F. W. Kunitz, Liebigs Ann. Chem. 609, 88 [1957]; H. Zahn, Z. analyt. Chem. 148, 181 [1955]. — ³⁾ M. Rothe, Acta Chim. Acad. Scient. Hung. 18, 449 [1959]. — ⁴⁾ H. Zahn u. F. Schmidt, Chem. Ber. 92, 1381 [1959]. — ⁵⁾ 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-sulfimin¹⁾

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

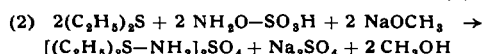
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Sulfimine, R₂S=NH, entstehen bei der Einwirkung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure auf Thioäther nach Gl. (1). Das so gewonnene



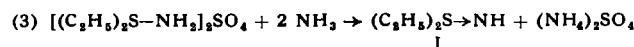
Dimethyl- und Diäthyl-sulfimin ist jedoch nicht rein; es enthält, bedingt durch das bei der alkalischen Disproportionierung des Hydroxylamins gebildete Wasser, wechselnde Mengen des entsprechenden Sulfoxids. Die Abtrennung der freien Basen war bisher nicht möglich, lediglich die Pikrate konnten isoliert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

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

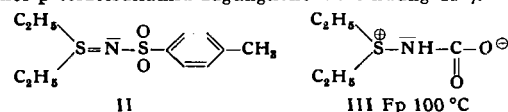


in etwa 40 % Ausbeute dargestelltes Diäthyl-sulfiminiumsulfat³⁾

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 II⁴⁾. 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]

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

Peptid-Synthesen mit silylierten Aminosäuren

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER¹⁾,

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

Chemisches Institut der Universität Köln

Th. Wieland und B. Heinke²⁾ 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)³⁾ 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)⁴⁾ in einer Ausbeute von 65 % dar.

Eingegangen am 15. Oktober 1959 [Z 841]

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

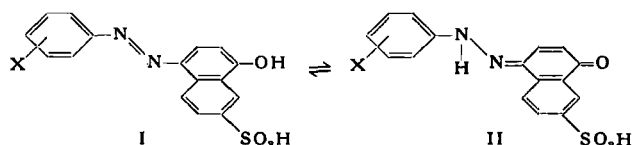
Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Lausanne, am 12. September 1959

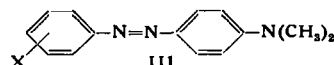
A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, Basel: Über Protolysegleichgewichte von Hydroxy-azo-Verbindungen und eine basisitäts-erhöhende Wirkung von acidifizierenden Substituenten.

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_{eff} 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.