

essigsäure-N'-cyclohexyl-thioamid (86 % d.Th. aus Ic, IIa, IVf und Va; Fp Hydrochlorid 234–235 °C); α -Piperidino- β -methylbuttersäure-N-cyclohexyl-scleno-amid (51 % d.Th. aus Id, IIa, IVg und Va; Fp 155–157 °C, Zers.); 1-Cyclohexyl-5-(β -piperidino-2'-propyl)-tetrazol (97 % d.Th. aus Id, IIe, IVh und Va; Fp 127–128 °C); 1-Cyclohexyl-5-(1-piperidino-1'-cyclohexyl)-tetrazol (96 % d.Th. aus IIIb, IVh und Va; Fp 148,5–149,5 °C); N-n-Butyl-N-methoxy-carbonyl- α -amino- β -methyl-buttersäure-N'-cyclohexylamid (97 % d.Th. aus Ib, IIb, IVc (Methanol + Trockeneis) und Va; Fp 66–68 °C); 1-n-Butyl-5-isopropyl-4-N-cyclohexyl-imino-imidazolidin-2-on (85 % d.Th. aus Ib, IIb, IVi und Va; Fp 131–132 °C); eine Verbindung der Bruttoformel $C_{15}H_{24}N_3S_2$, vermutlich 1-Cyclohexyl-2-thioketo-4-piperidino-methyl-4-rhodan-1,3-diazetidin (92 % d.Th. aus Id, IIa, IVj und Va; Fp 170–174 °C, Zers.).

Die allgemeine Anwendbarkeit des Kondensations-Prinzips wurde bis jetzt an ca. 50 Beispielen erprobt. Bei der bemerkenswert einfachen Reaktion werden drei, vier, fünf und mehr Reaktionsteilnehmer in einer einzigen Synthesestufe, meist in hervorragender Ausbeute, zu komplizierten Molekülen verknüpft.

Eingegangen am 15. Februar 1960 [Z 881]

Aminosäure-thionester und Endothiopeptide

1. Mitteilung

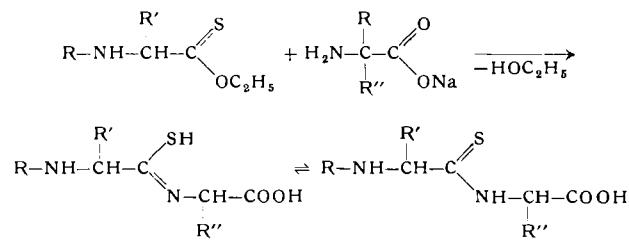
Von Prof. Dr. W. RIED und cand. chem. W. von der EMDEN¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Zur Thioacylierung von Aminogruppen eignen sich Verbindungen, in denen die Gruppierung C=S vorkommt, z. B. Dithiosäuren, Dithioester und Thionester²⁾. Als treibende Kraft für die Bildung von Thioamiden ist die Aufrichtung der Doppelbindung und Ausbildung der Struktur $\begin{matrix} \text{SH} \\ | \\ -\text{C}=\text{N}- \end{matrix}$ anzusehen, so daß es im Gegensatz zur Aeylierung nicht notwendig ist, den Thiocarbonylkohlenstoff zu positivieren.

Die bis jetzt unbekannten Endothiopeptide³⁾ wurden erhalten durch Umsetzung von Aminosäuren mit dem bisher ebenfalls noch nicht bekannten Aminosäure-thionestern; diese stellten wir nach der Methode von M. Matsui⁴⁾ aus Imidoestern geschützter Aminosäuren⁵⁾ mit H₂S in ätherischer Lösung dar: Tosyl-glycin-thionäthylester (Fp = 43 °C), Tosyl-phenylglycin-thionäthylester (Fp = 99–100 °C), Phthalyl- β -alanin-thionmethylester (Fp = 74 °C), Carbobenzoxo-glyein-thionäthylester, flüssig.

Durch achtsichtiges Schütteln der ätherischen Lösung eines Thionesters mit der 2n natronalkalischen Lösung einer Aminosäure entstehen Endothiopeptide in fast quantitativer Ausbeute nach der Gleichung:



Sie lassen sich mit Salzsäure aus der alkalischen Phase fällen und aus Wasser umkristallisieren. Dargestellt wurden: Tosyl-phenylthioglycyl-glycin (Fp = 185 °C), Tosyl-phenylthioglycyl-alanin (Fp = 112–114 °C), Tosyl-phenylthioglycyl-valin (Fp = 193 °C), Tosyl-thioglycyl-glycin (Fp = 168 °C), Carbobenzoxo-thioglycyl-glycin (Fp = 149 °C), Phthalyl- β -thiocoralanyl-glycin (Fp = 123 °C).

Durch kurzes Aufkochen der Lösung eines Thiopeptides in verd. NaOH oder wäßrigem Dioxan mit AgNO₃ entsteht Ag₂S und das normale Peptid. — In den carbobenzoxylierten Thiopeptiden kann die geschützte Aminogruppe mit HCl/Eisessig freigesetzt werden⁶⁾. Wird ein freies Endo-thio-dipeptid in neutraler Lösung wieder mit einem Thionester umgesetzt, so entsteht ein Tri-thiopeptid, z. B. Cbo-thioglycyl-thioglycyl-glycin (Fp = 165–167 °C).

Eingegangen am 3. März 1960 [Z 891]

¹⁾ W. von der Emden, Teil der Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. 1960. — ²⁾ J. F. W. McOmie, Ann. Rep. Progr. Chem. 45, 207 [1948]. — ³⁾ Zur Nomenklatur siehe Th. Wieland u. W. Bartmann, Chem. Ber. 89, 946 [1956]. — ⁴⁾ M. Matsui, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 1, 285 [1908]. — ⁵⁾ M. Mengelberg, Chem. Ber. 89, 1185 [1956]. — ⁶⁾ D. Ben-Ishai u. A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 [1952].

Darstellung von Distannan

Von Prof. Dr. WILLIAM L. JOLLY

University of California, Berkeley, Calif.

z. Zt. Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Zur Darstellung von Sn₂H₆ tropft man eine basische Lösung von Stannit und Boranat in eine wässrige Säure ein. Neben Distannan entsteht die zwanzigfache Menge Stannan, SnH₄. Das rohe flüchtige Produkt wird im Vakuum destilliert. In einer Falle wird bei –63,5 °C Wasser, in einer zweiten Falle bei –112 °C Distannan, und in einer dritten Falle werden bei –196 °C Stannan und Kohlendioxid ausgefroren.

Distannan zersetzt sich schnell bei Zimmertemperatur zu Zinn und Wasserstoff in einem beobachteten Atomverhältnis 1:3. Das Infrarot-Spektrum des gefrorenen Körpers ist den Spektren von Digerman und Disilan ähnlich. Absorptionsmaxima wurden bei folgenden Frequenzen (in cm^{–1}) beobachtet: 690 (st.), 880 (schw.), 1040 (schw.), 1840 (s.st.), 2010 (schw.), 2220 (schw.), 2280 (s.schw.), 2420 (s. schw.), 3620 (m.).

Eingegangen am 7. März 1960 [Z 890]

Zur Kenntnis des LiP

Von Dipl.-Chem. I. MAAK und Dr. A. RABENAU

Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie
G.m.b.H., Laboratorium Aachen

Man kann LiP wie folgt erhalten:

1. Eintragen von Lithiummetall in flüssigen weißen Phosphor und Abdestillieren des überschüssigen Phosphors im Vakuum bei 280 °C.
2. Umsatz von Lithium mit Phosphor-Dampf unterhalb 400 °C.
3. Erhitzen eines Gemenges von LiH und rotem Phosphor auf 500 °C.

Das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche LiP zerfällt im Vakuum oberhalb 600 °C unter Abgabe von Phosphor. Mit der entspr. Menge Lithium setzt es sich zu Li₃P um, mit Ammoniak bei höheren Temperaturen zu LiPN₂¹⁾. Mit Wasser gibt LiP einen gelben Niederschlag, der mit dem bereits beschriebenen Phosphorwasserstoff (PH)_x²⁾ identisch ist.

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 894]

¹⁾ Siehe folgende Zuschrift. — ²⁾ Chem. Ber. 92, 2372 [1959].

Über LiPN₂

Von Dr. P. ECKERLIN, U. LANGEREIS,
Dipl.-Chem. I. MAAK und Dr. A. RABENAU

Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie
G.m.b.H., Laboratorium Aachen und
Naturkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampen-
fabrieken Eindhoven, Holland

Erhitzt man LiP¹⁾ im Ammoniak-Strom bis 950 °C, so bildet sich LiPN₂. Leichter kommt man zu der reinen Verbindung durch eine Reaktion zwischen Lithiumamid und Phosphornitritimid:



Die in reinem Zustand farblose Verbindung ist im Vakuum bis etwa 1000 °C beständig; bei höherer Temperatur zerstört sie sich ohne zu schmelzen. Sie ist stabil gegen Säuren und Laugen und geht selbst in konz. Schwefelsäure nur langsam in Lösung. LiPN₂ kristallisiert tetragonall innenzentriert mit $a = 4,566 \text{ \AA}$, $c = 7,145 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,565$. Das Gitter besteht aus einem Gerüst von PN₄-Tetraedern, die angeordnet sind wie die Sauerstoff-Tetraeder im BPO₄, das ähnlich wie der Christobalit kristallisiert. In den tetraedrischen Lücken dieses Gerüstes sitzen die Lithium-Atome. Die Gruppe [PN₄/₂] in Li⁺[PN₄/₂][–] ist isoelektronisch mit [SiO₄/₂].

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 895]

¹⁾ Siehe vorangehende Zuschrift.

Chlorierung von Tetrahydrofuran zu 2-Chlor- bzw. 2,5-Dichlor-tetrahydrofuran¹⁾

Von Dr. H. GROSS

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof

Bei der Chlorierung von Tetrahydrofuran (UV-Licht, Zimmertemperatur) wurden bisher nur 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran²⁾ bzw. höherchlorierte Produkte gewonnen.

Durch Chlorierung bei –30 bis –40 °C im UV-Licht gelang jetzt die Darstellung des von Normant³⁾ auf Umwegen erhaltenen 2-